

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

**BASES MOLÉCULAIRES ET THERMOMÉCANIQUES
DE LA PROPRIÉTÉ D'EXPANSION
DU *POLVILHO AZEDO***

THESE DE DOCTORAT
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE BIOLOGIE
Discipline: Sciences Agroalimentaires

Présentée et soutenue publiquement par

Andréa Curiacos Bertolini

le 22 septembre 2000, devant le jury ci-dessous

<i>Président</i>	B. Colas	<i>Université de Nantes, Nantes</i>
<i>Rapporteurs</i>	J. Raffi G. Trystram	<i>CEA et Université d'Aix-Marseille III, Marseille</i> <i>ENSIA, Massy</i>
<i>Examineurs</i>	G. Chuzel P. Colonna D. Le Botlan C. Mestres	<i>CIRAD, Montpellier</i> <i>INRA, Nantes</i> <i>CNRS, Nantes</i> <i>CIRAD, Montpellier</i>

Directeur de thèse : P. Colonna

Comment remercier tous ceux qui m'ont aidé, directement ou indirectement dans la réalisation de ce travail ?

Paul pour avoir accepté d'encadrer cette thèse, malgré "ma créativité" ou Christian pour le temps et la patience qu'il a dédié à ce travail malgré "mon obstination",

Gérard Chuzel pour le soutien au cours des ces longues années, Jacques Raffi pour sa précieuse aide, Dan Lemer et Guy Dellavalle pour leur conseils,

JFR, Geneviève, Brigitte, Sylvie, Françoise, Véronique et Youssef pour leur amitié, soutien et encouragement,

Véronique et Denis pour le "cours de subtilité de la langue française", Alain Sommier pour sa "multitachécité", Jocelin Rouillé pour les précisions à propos du marché des voitures, Anne Pohu pour "ses chaussures vertes d'occasion", et encore Marie Paule, Roselyne, Catherine, Cécile, Bénédicte Baud, Stéphanie, Sylvie, Bénédicte, Laetitia, Dominique, Marlène, Agnès, Philippe, Joëlle David, Patricia, Nadège et le LMTC pour les dépannages précieux, les pauses cafés, les souvenirs de Pau.... Im collaboration indispensable de Hubert Chiron, Claude Genot, Vincent Rampon et Patrick Graffin, la bibliothèque de Dominique Dufour et le soutien au-delà de l'Atlantique de Rachel Domarco.

Et, dans les heures de plage et de rage, Anne Cécile, Gaëlle, Bénédicte et Mouhad, Abla, Mathilde, Monica, Cristina, Conchita, Joëlle... et à ma famille pour son soutien irremplaçable.

Comment choisir les mots pour chacun dans la mesure de ma reconnaissance? Ce serait difficile et même si je le faisais de façon adéquate, ça ne resterait toujours que des mots. Et on sait que l'interprétation des mots est quelque chose de très fragile et, très fréquemment, détournée par des accents provenant du vécu personnel de chacun ou par des nuances culturelles..., et que la reconnaissance et la gratitude sont autant abstraits que les souvenirs. Donc, je préfère me limiter à dire que j'espère que ma reconnaissance puisse se faire sentir en forme d'énergie émise pour les souvenirs que je garde de tous, énergie plus subtile que les mots, affinée à la longueur d'onde et à l'intensité de chacun.

Andréa

SOMMAIRE

INTRODUCTION

TRAVAUX ANTERIEURS

CHAPITRE I. L'AMIDON

- 1. Structure de l'amidon*
- 2. Comportement hydrothermique de l'amidon*

CHAPITRE II. LE POLVILHO AZEDO

- 1. Les étapes de production du Polvilho azedo*
- 2. L'effet de la fermentation et du séchage solaire sur l'amidon de manioc*
- 3. La propriété d'expansion du Polvilho azedo*

CHAPITRE III. LES AMIDONS MODIFIÉS

- 1. L'irradiation ultraviolette*
- 2. L'irradiation gamma*

CHAPITRE IV. LES MOUSSES SOLIDES

- 1. Mécanisme de déformation et croissance des bulles*
- 2. L'expansion des extrudés*
- 3. L'expansion en la panification céréalière*
- 4. L'expansion du Polvilho azedo*
- 5. Simulation de la cuisson*

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE V. ROLE DE LA FERMENTATION ET DU SECHAGE DANS L'EXPANSION DU POLVILHO AZEDO

- Article 1. Free radicals formation in the UV and gamma irradiated starches*
- Article 2. Photodegradation of cassava and corn starches*
- Article 3. Rheological properties of UV-irradiated starches*

CHAPITRE VI. COMPREHENSION DU MECANISME D'EXPANSION DU POLVILHO AZEDO

- Article 4. Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (Polvilho azedo)*

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

PUBLICATIONS ET COMUNICATIONS EFFECTUÉES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
TRAVAUX ANTERIEURS	
1. L'AMIDON.....	4
1. Structure de l'amidon.....	4
1.1. Structure moléculaire.....	4
1.2. Organisation semi-cristalline.....	5
1.2.1. La phase cristalline.....	6
1.2.2. La phase amorphe.....	7
1.3. Structure granulaire.....	7
1.4. Sorption d'eau.....	8
2. Comportement hydrothermique de l'amidon.....	9
2.1. Les transitions de phase des polymères semi-cristallines.....	9
2.1.1. La transition vitreuse.....	10
2.1.2. La fusion.....	11
2.2. Les transitions de l'amidon.....	12
2.3. La gélification.....	13
II. LE POLVILHO AZEDO.....	15
1. Les étapes de production du Polvilho azedo.....	15
1.1. L'extraction de la fécule de manioc.....	15
1.2. La fermentation de la fécule.....	16
1.3. Le séchage de la fécule fermentée.....	17
2. L'effet de la fermentation et du séchage solaire sur l'amidon de manioc.....	17
2.1. Structure granulaire.....	17
2.2. Structure semi-cristalline.....	18
2.3. Structure moléculaire.....	18
2.4. Les composants non amylacés.....	18
2.5. Propriétés rhéologiques de l'amidon.....	19
3. La propriété d'expansion du Polvilho azedo.....	20
3.1. L'effet de l'acidification sur l'expansion.....	20
3.2. L'effet de l'exposition UV sur l'expansion.....	22
III. LES AMIDONS MODIFIÉS.....	24
1. L'irradiation ultraviolette.....	26
1.1. L'absorption d'énergie lumineuse.....	26
1.1.1. Transitions électroniques.....	27
1.1.2. Méthodes de détection des composants luminescents.....	30
1.2. La photodégradation de l'amidon.....	31
1.2.1. L'effet de la photodégradation sur les caractéristiques structurales et physico-chimiques de l'amidon.....	32
2. L'irradiation gamma.....	33
2.1. Mécanisme d'action irradiation gamma.....	33

2.1.1 .Méthode de détection des radicaux libres.....	33
2.2.Effet de l'irradiation gamma sur les caractéristiques structurales et rhéologiques de l'amidon.....	35
2.2.1. Structure granulaire et cristalline.....	35
2.2.2. Structure moléculaire.....	35
2.2.3. Formation des produits secondaires.....	37
2.2.4. Comportement thermique en excès d'eau.....	37
2.2.5. Propriétés rhéologiques.....	37
IV. LES MOUSSES SOLIDES.....	39
1.Mécanisme de formation et croissance des bulles.....	39
2. L'expansion des extrudés.....	41
2.1 .L'effet de l'extrusion sur la structure de l'amidon.....	42
3. L'expansion en la panification céréalière.....	44
3.1.L'effet de la cuisson sur la structure de l'amidon.....	46
4. L'expansion du Polvilho azedo.....	47
5.Simulation de la cuisson.....	48
RESULTATS ET DISCUSSION	
V. ROLE DE LA FERMENTATION ET DU SECHAGE DANS L'EXPANSION DU POLVILHO AZEDO.....	50
1. Effets de l'irradiation gamma et UV sur les amidons <i>Free radicals formation in the UV and Gamma irradiated starches</i>	53
2. Effets de l'irradiation UV et de l'acide lactique sur différents niveaux structuraux de l'amidon de manioc et de maïs <i>Photodegradation of cassava and corn starches</i>	59
3. Les propriétés rhéologiques des amidons irradiés <i>Rheological properties of UV-irradiated starches</i>	72
VI. COMPREHENSION DU MECANISME D'EXPANSION DU POLVILHO AZEDO.....	80
I.Mise en évidence des facteurs responsables de l'expansion <i>Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (polvilho azedo)</i>	81
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	90
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96
ANNEXES	107
PUBLICATIONS ET COMUNICATIONS EFFECTUÉES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL	114

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le manioc est une plante arbustive de la famille des *Euphorbiacées*, originaire d'Amérique Latine, caractérisé par ses racines riches en amidon (85% ms). Ses principaux centres de diversités sont situés au Brésil et en Amérique Centrale. Au XVI^{ème} siècle, les portugais l'introduisent en Afrique et au XVII^{ème} siècle en Asie (Cock, 1985); aujourd'hui le manioc est produit en grandes quantités dans plusieurs pays latino-américains, asiatiques et africains. La production mondiale de manioc en 1999 a été estimée à 168 MT (Tableau 1); le Nigeria, le Brésil, la Thaïlande et l'Indonésie sont les principaux producteurs (FAO, 2000). En Afrique, le manioc est destiné presque totalement à l'alimentation humaine, tandis qu'en Asie une importante partie est réservée à l'exportation, à l'alimentation animale et aux valorisations alimentaires et non alimentaires. En Amérique, 65% de la production de manioc est destinée à l'alimentation humaine, 20% à l'alimentation animale et le restant est utilisé par l'industrie alimentaire, l'industrie du textile et l'industrie du papier (Chuzel et Muchnik, 1993).

La commercialisation de cette racine est limitée par son caractère périssable. Le stockage des racines sous forme de cossettes sèches, essentiellement utilisées en alimentation animale, est une alternative afin d'éviter les pertes post récolte. Ces cossettes font l'objet d'un commerce international important, en particulier en Thaïlande, qui a exporté en 1998 l'équivalent de 3,9 MT de cossettes, soit 380 millions € (Tableau 2). Mais cette voie semble en grande partie limitée en raison de quotas d'importation récemment adoptés par les pays européens et le Japon; les principaux importateurs. La production de la fécule de manioc, soit pour l'alimentation humaine, soit pour fabriquer des matières premières pour les industries d'amidons modifiés, est une voie de la valorisation de la racine plus intéressante économiquement. En 1998, le Brésil a produit 240.000 T d'amidon de manioc destinés au marché interne brésilien, avec un prix moyen de 0,27 €/Kg (ABAM , 2000).

Une oscillation importante des prix est attribuée aux variations de disponibilité de la racine et de qualité du produit. En outre, le caractère artisanal d'extraction des produits de manioc rend difficile la quantification de la production. Cependant, les prix moyen d'exportation de la farine manioc (0,20 €/Kg) et du tapioca de manioc (0,42 €/Kg) sont considérablement plus bas que ceux de la farine de pomme de terre (1,04 €/Kg) ou du tapioca de pomme de terre (1,39 €/Kg) (FAO, 2000). La différence de prix par rapport à la fécule de pomme de terre, l'absence de phosphates naturels et ses propriétés rhéologiques spécifiques comme une viscosité élevée et la transparence du gel formé, sont des atouts qui permettent de

Tableau 1. Production des principaux payses de manioc en 1999.

Pays	Production (MT)	Rendement (T/ha)
Nigeria	33	10,8
Brésil	21	13,2
Thaïlande	17	15,4
Indonésie	15	12,7
Production mondiale	168	-

Source : FAO (2000)

Tableau 2. Principaux produits de manioc exportés en 1998.

		Thaïlande	Indonésie	Brésil	Exportation Mondial
Amidon	Quantité (T)	382.246	82.803	13.375	510.450
	Millions €	87	21,7	4,2	124,6
Farine	Quantité (T)	127.390	-	1.067	133.530
	Millions €	25	-	0,5	26,6
Tapioca	Quantité (T)	10.181	31.617	726	59.720
	Millions €	3,1	8,3	0,5	25,4
Cossettes	Quantité (T)	3.981.000	221.404	-	4.716.407
	Millions €	380	20,4	-	482

Source : FAO (2000)

* Calcul sur la base 1U\$ équivalent à 1 €

considérer que la féculé de manioc présente un grand potentiel d'utilisation dans les industries alimentaires. En conséquence, des industries d'extraction de la féculé de manioc se sont développées, surtout au Brésil et en Colombie. Ces pays sont actuellement responsables de 92% de la production de manioc de l'Amérique du Sud (Ospina *et al.*, 1996).

Le Polvilho azedo est un produit provenant de la fermentation naturelle de la féculé de manioc suivie d'un séchage au soleil. Ce produit, de fabrication artisanale, est traditionnellement utilisé pour la panification car il présente une capacité d'expansion pendant la cuisson. Les principaux pays producteurs de Polvilho azedo sont le Brésil (22.000 T/an) et la Colombie (8.000 à 10.000 T/an) (Westby et Cereda, 1994). L'Argentine, le Paraguay et, dernièrement l'Equateur (Caballero Vera *et al.*, 1997), produisent aussi le Polvilho azedo, mais de manière irrégulière et limitée (Dufour *et al.*, 1993). La filière du Polvilho azedo permet, non seulement de créer une alternative à la conservation post récolte du manioc, mais aussi d'obtenir une valorisation importante de la production locale de féculé de manioc.

Cependant, le Polvilho azedo est largement utilisé pour la panification, dans la fabrication des biscuits, brioches et snacks. Récemment, son utilisation en "fast food" a suscité une importance croissante au Brésil. Le marché potentiel pour le Polvilho azedo est très prometteur, pas seulement dans la filière de snacks ou "fast food", mais aussi pour les consommateurs qui présentent l'intolérance au gluten. Au Brésil en 1999, le Polvilho azedo, a été coté 1,50 € / Kg, tandis que quelques produits dérivés, comme les mélanges prêts à réhydrater pour la confection des pains, ont été cotés 4,40 € / Kg.

La variabilité de la qualité et de la disponibilité du Polvilho azedo sont les facteurs limitants de sa commercialisation à grande échelle. La qualité du Polvilho azedo est influencée par de nombreux facteurs comme la variété du manioc, les conditions écophysologiques de production de la culture, les conditions d'extraction, de fermentation et de séchage de l'amidon.

Depuis quelques années, de nombreuses études ont été réalisées dans le but de maîtriser techniquement et économiquement le procédé d'obtention du Polvilho azedo. La fermentation et le séchage de la féculé sont des étapes critiques dans la production du Polvilho azedo. Sa fermentation est plutôt considéré comme hétérolactique, avec la prédominance de *Lactobacillus*, *Leuconostoc* et *Lactococcus* (Figeroa, 1996). Malgré l'action amylolytique des ces micro-organismes, l'observation microscopique des grains d'amidon du Polvilho azedo révèle une très faible dégradation enzymatique (Cardenas et Buckle, 1980; Cereda, 1987; Plata-Oviedo et Camargo, 1995). Après la fermentation, l'amidon est séché au soleil. Dans plusieurs travaux simulant les conditions de production du Polvilho azedo, le

remplacement de la fermentation par l'addition d'acide lactique produit des résultats similaires à ceux obtenus par le processus traditionnel, en maintenant le séchage solaire (Nunes, 1994 ; Plata-Oviedo, 1998). En revanche, le remplacement du séchage solaire par des séchoirs ou des étuves conduit à l'obtention d'un produit final sans capacité d'expansion (Nunes, 1994 ; Brabet, 1994 ; Dufour *et al.*, 1996 ; Mestres *et al.*, 1997 ; Plata-Oviedo, 1998). Ces résultats suggèrent que la propriété d'expansion du Polvilho azedo est la conséquence d'une modification photochimique de l'amidon de manioc combinée à l'acidification.

La compréhension des effets combinés de la fermentation et du séchage solaire sur la structure de l'amidon de manioc permettrait de définir l'importance relative de ces facteurs sur l'expansion du Polvilho azedo. En outre, l'élucidation des facteurs responsables de l'expansion particulier du Polvilho azedo lors de sa cuisson n'a pas été entreprise à ce jour. Les objectifs de ce travail sont (i) d'identifier les changements structuraux de l'amidon, conduit par la fermentation et le séchage, ainsi que ses incidences sur l'expansion et (ii) comprendre le rôle des paramètres technologiques qui, lors de la cuisson, permettent l'expansion du Polvilho azedo.

La première partie de ce mémoire concerne l'état des connaissances dans lequel cette étude a été développée. Cette partie du travail est dédiée à une revue bibliographique sur la structure de l'amidon et son comportement thermique (Chapitre I), suivie d'une description de la technologie et des caractéristiques structurales et rhéologiques du Polvilho azedo (Chapitre II). L'effet de différentes formes d'irradiation sur l'amidon (Chapitre III), ainsi que les principes de l'expansion, seront par la suite développés (Chapitre IV).

La seconde partie est consacrée aux résultats obtenus lors de ce travail. Le premier volet (Chapitre V) vise à élucider les effets de l'acide lactique produit pendant la fermentation et de l'exposition solaire sur les changements macromoléculaires et rhéologiques de la fécule de manioc. Afin de dissocier les effets de la fermentation et du séchage solaire, l'étude a été centrée sur les effets du traitement de l'acide lactique et l'exposition UV sur l'amidon. Dans un premier temps, l'effet de l'absorption UV sur la structure moléculaire de l'amidon (Article 1) a été abordé. Ensuite, la mise en évidence de la présence des chromophores dans la fécule de manioc, ainsi que l'effet de l'acide lactique, du type d'irradiation UV et de l'origine botanique sur les caractéristiques structurales (Article 2) et rhéologiques (Article 3) de l'amidon ont été envisagés. Dans le deuxième volet (Chapitre VI), l'identification des facteurs pouvant intervenir dans l'expansion du Polvilho azedo lors de sa cuisson a été entreprise (Article 4). Enfin, les principales conclusions apportées par le travail réalisé, ainsi que les perspectives ouvertes sont discutées.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

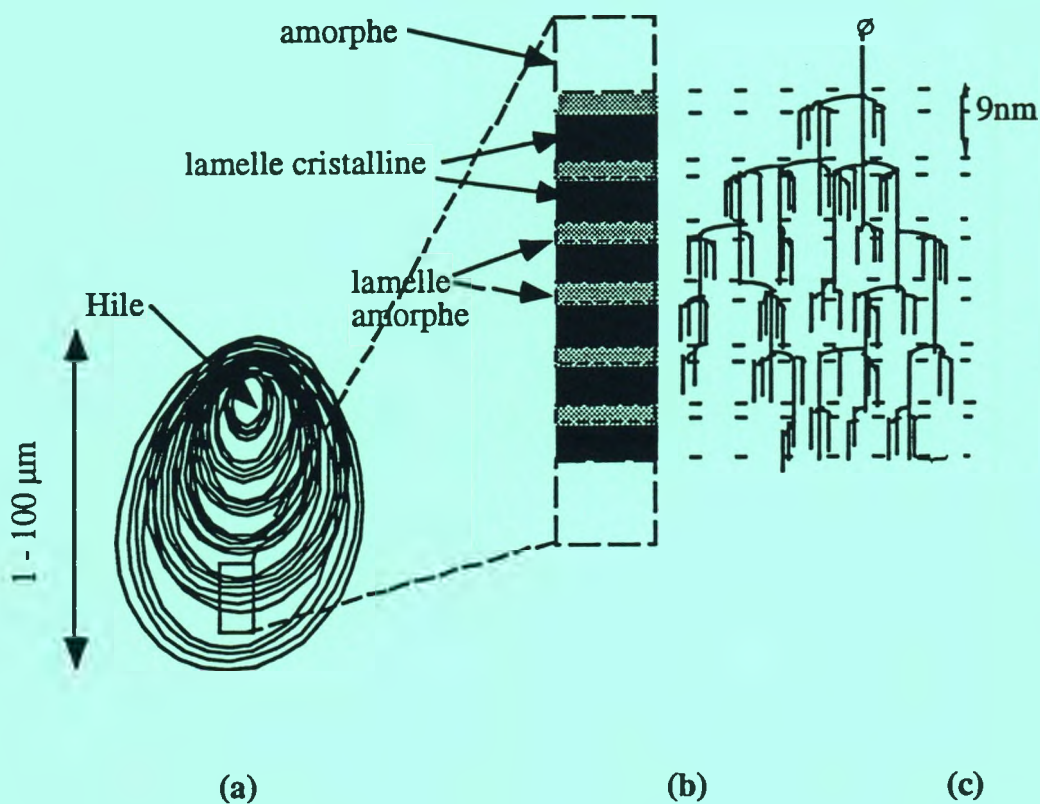


Figure I.1. Différents niveaux d'organisation dans un grain d'amidon.

- a) schématisation du grain entier
- b) couches semi-cristallines constitués d'un empilement de lamelles amorphes et cristallines
- c) correspondance entre le modèle biochimique et les lamelles cristallines et amorphes

I.L'AMIDON

1. La structure de l'amidon

L'amidon, glucide de réserve majeur des plantes, constitue la fraction prépondérante de nombreux organes de réserve (30-80% ms des céréales, 60-90% ms des racines et tubercules et 25-50% ms des légumineuses). Il est constitué d'entités granulaires dont le diamètre est compris entre 1 et 100 μm . Ces grains correspondent à un agencement semi-cristallin de polymères de glucose. Sa structure est, souvent, décrite (Banks et Greenwood, 1975 ; French, 1984 ; Buléon *et al.*, 1998b) en trois niveaux : granulaire, cristalline et moléculaire (Figure I.1.).

1.1. Structure moléculaire

L'amidon est composé de deux homopolymères d' α -D-glucose: l'amylose et l'amylopectine, qui représentent 98-99% de l'amidon. Une troisième population, de structure intermédiaire entre l'amylose et l'amylopectine est aussi observée, notamment dans les amidons riches en amylose (Gérard, 2000).

L'amylose est un polymère essentiellement linéaire, constitué d'unités α -D-glucosyl (Figure I.2.) liés par des liaisons α -(1,4). L'amidon de manioc comprend 14 à 24% d'amylose, valeur similaire à celle des amidons des tubercules (19-23%), mais inférieure à celle des amidons de céréales (26-28%) et de légumineuses (33-35%). L'amylose de manioc est dégradée par la β -amylase à un taux de 95%, valeur supérieure à celles obtenues pour le riz (73%) ou le blé (82%), pour lesquels la proportion de liaisons α -1,6 est plus élevée. L'amylose native contient 500 à 6 000 unités glucosyl, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre de 500.

La masse moléculaire de l'amylose varie de 10^5 à 10^6 g/mol en fonction de l'origine botanique et du génotype de l'amidon ; les amyloses de racines, tubercules et légumineuses ont généralement une masse moléculaire supérieure à celle des amyloses de céréales. L'amylose de manioc présente une masse moléculaire moyenne (\bar{M}_n) de $1,1 \cdot 10^6$ à $1,2 \cdot 10^6$ g/mol. Sa polydispersité (1,7) est inférieure à celle de l'amylose de pomme de terre (2,2), de blé (2,6) ou de maïs (4,4) (Roger et Colonna, 1993).

Du fait de son caractère linéaire et de la présence quasi-exclusive de liaisons type α -(1,4), l'amylose est susceptible de complexer des petites molécules hydrophobes, comme par exemple des acides gras. La présence des agents complexants induit un réarrangement conformationnel de pelote en hélice, formant une structure hélicoïdale (6 unités glucosyl/tour)

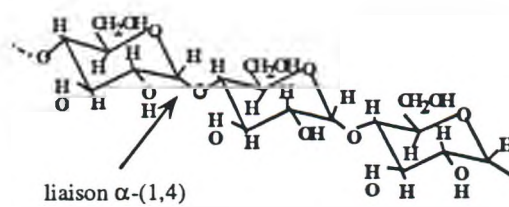


Figure I.2. Structure de l'amylose.

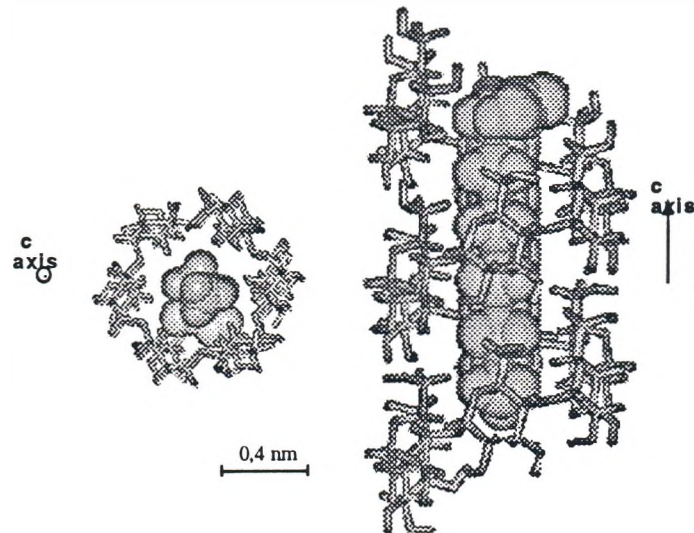


Figure I.3. Modèle d'inclusion de la chaîne aliphatique (C12) d'un acide gras dans la cavité hydrophobe d'une simple hélice d'amylose type Vh, caractéristique des complexes amylose-lipides (d'après Buléon et al., 1998a).

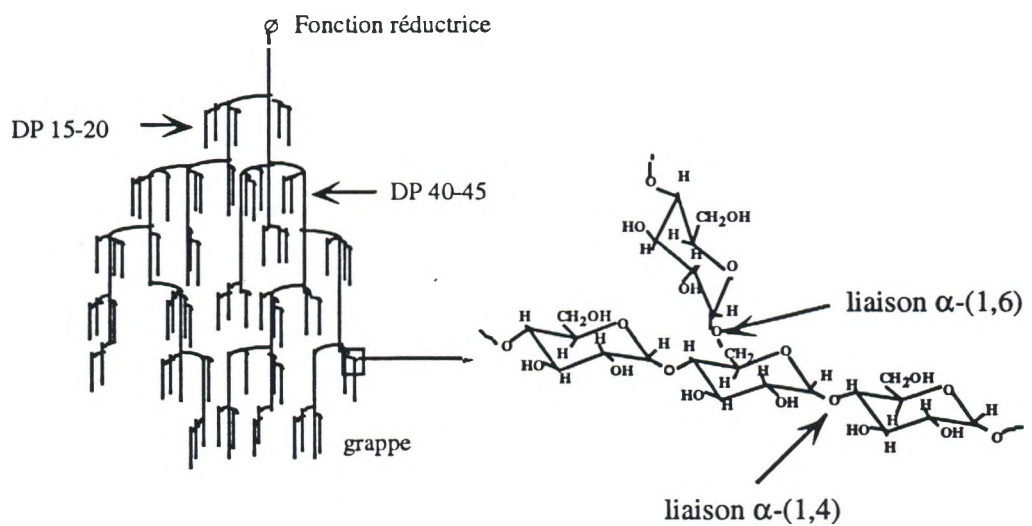


Figure I.4. Structure chimique de l'amylopectine.

stabilisée par des liaisons hydrogène. Tous les groupements hydrophiles sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur, résultant en une cavité hydrophobe de diamètre 0,45 nm (Buléon *et al.*, 1998a). L'amylose forme avec l'iode un complexe bleu (Figure I.3.), caractérisé par un maximum d'absorption à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 620-640$ nm, avec une capacité de liaison de 19 à 20 mg de iode pour 100 mg d'amylose.

L'amylopectine, principal constituant glucidique de l'amidon, est un polymère ramifié, dont le taux de branchement est égal à 5-6% (Figure I.4.). Selon le modèle établi par Kainuma et French, (1972) et modifié par Robin *et al.* (1974), l'amylopectine est classiquement représentée selon une structure en grappe laquelle la chaîne constitutive de α -1,4 comporte trois types chaînes : des chaînons courts (S, short) de DP de 15 à 20, chaînons longues (L, long) de DP 40 à 45 et quelques chaînes de DP supérieur à 60. Le rapport S/L dépend de l'origine botanique de l'amidon; il est 5 pour les amylopectines de tubercules et entre 8 et 10 pour les amylopectines des céréales. L'amylopectine de manioc présente un rapport S/L de 7. La présence des nombreuses chaînes courtes et des liaisons α -1,6 induit un pourcentage de β -amylolyse plus faible (50-60%) que celui de l'amylose et en une faible capacité de fixation à l'iode par rapport à l'amylose (~ 1 mg d'iode pour 100 mg d'amylopectine), ce que se traduit par une longueur d'onde maximale située à $\lambda_{max} \sim 540$ nm pour l'amylopectine de manioc. L'amylopectine est caractérisée par des masses moléculaires élevées, comprises entre 10^7 à 10^8 g/mol (Roger et Colonna, 1993).

1.2. Organisation semi-cristalline

L'amylose et l'amylopectine sont associées dans des entités semi-cristallines. Trois fractions structurales de l'amidon ont été identifiées (Paris *et al.*, 1999); une amorphe, une cristalline et une troisième située à la périphérie des zones cristallines qui pourrait être partiellement et réversiblement désorganisée au cours du séchage. La nature amorphe ou organisée de cette fraction dépendrait de la teneur en eau du milieu. Les zones semi-cristallines sont séparées les unes des autres par des régions désordonnées; les zones amorphes.

1.2.1. La phase cristalline

L'amylopectine est généralement supposée être le support des structures cristallines, bien qu'aucune étude ne fasse la preuve définitive du rôle de l'amylopectine sur la cristallinité

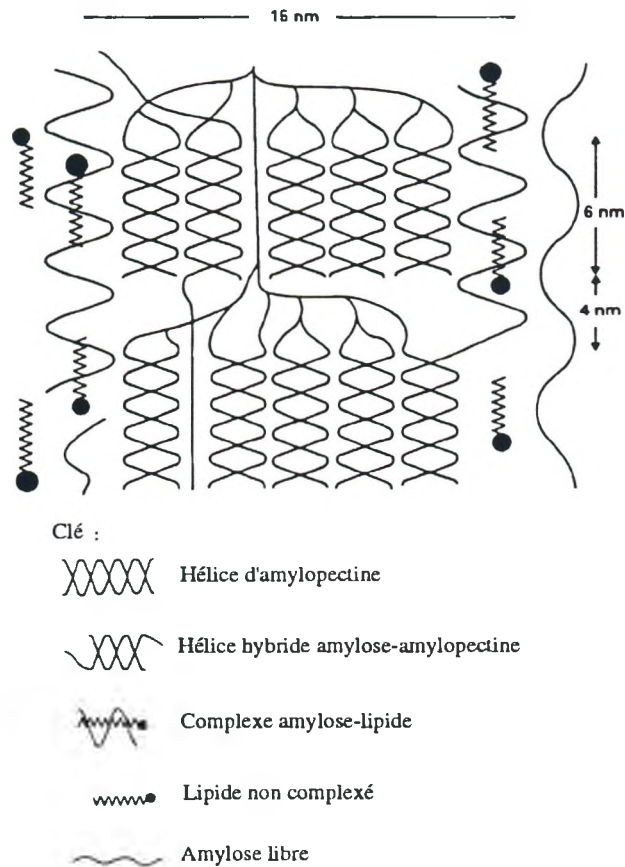


Figure I. 5. Modèle d'un cristal d'amidon décrivant l'arrangement et les interactions de l'amylose, l'amylopectine et acide gras (d'après Blanshard, 1987).

de l'amidon. Ainsi, aucune relation linéaire n'existe entre la quantité de l'amylopectine et le taux de cristallinité pour des amidons de maïs (Gérard, 2000). Par analogie avec l'amylose, le modèle structural de l'amylopectine implique l'existence des courtes chaînes linéaires associés en double hélice, elles mêmes associés en grappes qui s'organisent latéralement pour former une structure de 9-10 nm d'épaisseur caractérisée par l'alternance des lamelles cristallines et amorphes, avec un arrangement qui comprend interactions entre segments d'amylose, amylopectine et des acides gras (Figure I.5.). Ce modèle est proposé pour les céréales, mais il n'est pas adapté aux amidons de racines et tubercules en raison de l'absence des lipides. Les régions en double hélice peuvent former des cristaux, alors que les zones de branchement correspondent aux zones amorphes. Les contributions relatives de l'amylopectine et de l'amylose à l'organisation cristalline demeure pourtant, encore méconnues. Cependant, il a été proposé, pour l'amidon de pomme de terre, un modèle décrivant l'arrangement spatial des lamelles cristallines et l'emboîtement des molécules d'amylopectine dans la structure lamellaire (Ostergetel et Van Bruggen, 1993). D'après les observations en microscopie et en diffraction électronique, les lamelles cristallines (5 nm d'épaisseur) contenant les chaînes linéaires en double hélice de l'amylopectine formeraient un réseau continu de super-hélices gauches arrangées de façon tétragonale. Les cavités centrales des hélices gauche présenteraient un diamètre de 8 nm et les doubles hélices seraient décalées les unes par rapport aux autres (Figure I.6.).

Le type cristallin semble être principalement une fonction du génotype, mais il peut être aussi modifié par les conditions écophysologiques de la culture. Les amidons peuvent être classés en trois groupes (Figure I.7.), selon leur type allomorphique, lesquels sont mis en évidence par diffraction des rayons X donnant deux types de diffractogrammes :

- type A (angle de diffraction $2\theta = 9,9^\circ, 12^\circ, 15^\circ, 17^\circ, 18,1^\circ$ et $23,3^\circ$), caractéristique des céréales et
- type B (angle de diffraction $2\theta = 5,6^\circ, 15^\circ, 17^\circ, 22^\circ$ et 24°), caractéristique des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose (> 40%) ainsi que les amidons rétrogradés.

Le diffractogramme type C, caractéristique des amidons de légumineuses, peut être associé soit à un mélange de cristallites de type A et B dans le même grain, soit à une mélange de grains d'amidon de type A et B. L'amidon natif de manioc présente un diffractogramme type C (Zobel, 1988 ; Camargo *et al.*, 1988; Wheatley et Chuzel, 1993) proche du type A (Kawabata *et al.*, 1984 ; Franco *et al.*, 1988). Bien que l'origine exacte de l'expression de la

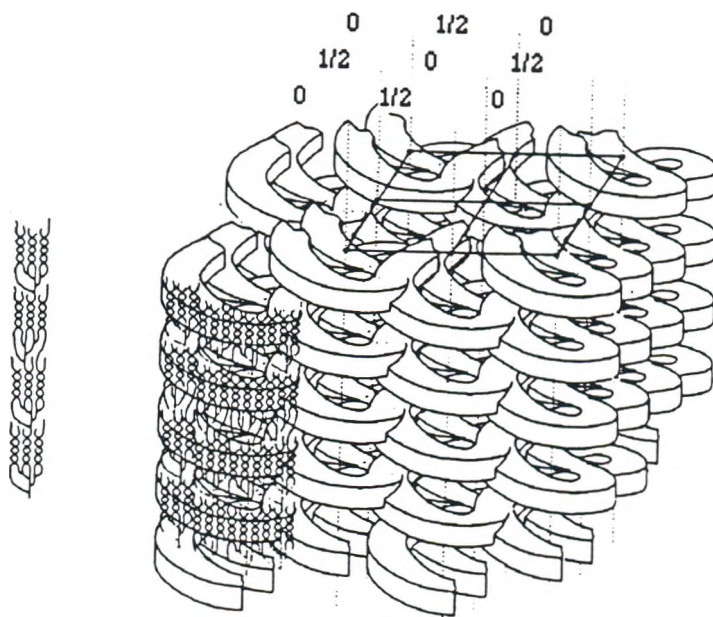


Figure I.6. Modèle décrivant l'arrangement des molécules d'amylopectine selon une organisation « super-hélicoidale » dans un amidon de pomme de terre (d'après Ostergel et Van Bruggen, 1993).

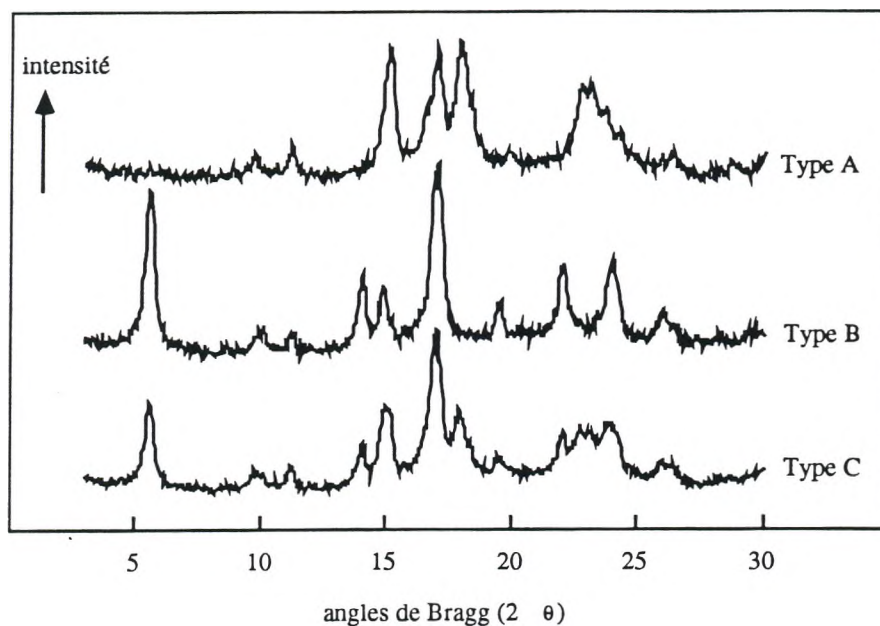


Figure I. 7a. Diagrammes de diffraction de rayon-X des amidons du type cristallin A, B et C.

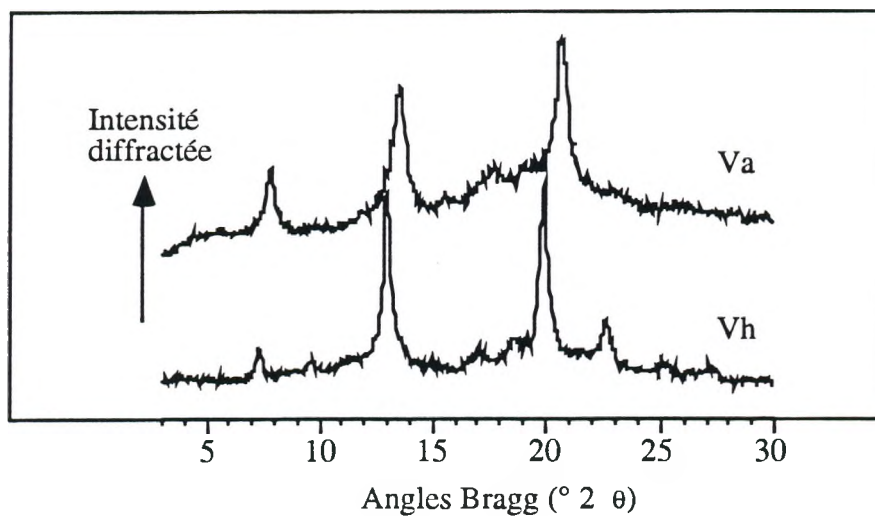


Figure I. 7b. Diagrammes de diffraction de rayon-X des amidons complexés hydraté (Vh) et anhydre (Va).

Tableau I.1. Taux de cristallinité (en %) d'amidons de diverses origines botaniques déterminés par différentes méthodes.

Amidon	Hydrolyse acide ⁽¹⁾	DRX ⁽²⁾	RMN ¹³ C ⁽²⁾
Maïs normal	18 – 27	38 - 43	42 – 43
Maïs cireux	20 – 28	38 - 48	48 – 53
Amylomais	18	25	38
Blé	20 – 27	36 - 39	39
Pomme de terre	18 – 24	25 - 40	40 – 50
Manioc	24	38	44

(1) Robin (1976)

(2) Gidley (1985)

Tableau I.2. Forme et dimension des grains d'amidon selon leur origine botanique. ⁽¹⁾

Origine Botanique	Forme	Taille (Ø µm)
Maïs normal	Polyédrique	5 – 25
Maïs cireux	Polyédrique	5 – 25
Amylomais	Filamenteuse	5 – 25
Blé	Lenticulaire	5 – 35
Pomme de terre	Ellipsoïdale	15 – 100
Manioc	Hémisphérique	5 – 35
Pois lisse	Réniforme	10 – 40
Pois ridé	Rosette	5 – 40

(1) Duprat *et al.*, 1980

cristallinité soit incertaine, il est admis que le cristal de type A est thermodynamiquement plus stable que celui de type B (Gidley, 1987).

L'interprétation des diffractogrammes X demeure délicate en raison de la faible taille des cristallites (10 nm), de leurs imperfections et de leurs orientations multiples au sein du grain; ces facteurs inhérents à l'architecture granulaire sont responsables de la faible résolution des diffractogrammes et de l'importance du bruit de fond. La présence d'eau joue aussi un rôle important dans l'expression de la cristallinité; les raies du diffractogramme affinent et le bruit de fond diminue avec l'hydratation de l'amidon. Les amidons de type B sont plus sensibles à ce changement de la teneur en eau. Dans les amidons de type B, les spectres évoluent pour les teneurs d'eau comprises entre 10-40% (m.h.), alors que pour les amidons type A ils évoluent entre 9-15% (m.h.). Ces observations sont interprétées comme le résultat d'une mobilité de la phase amorphe qui permettrait le réaligement des cristallites par une diminution de contraintes sur la phase cristalline (Buléon *et al.*, 1998a).

L'inexistence d'un témoin à 100% de cristallinité et l'effet de la teneur en eau rendent difficile la quantification absolue de la cristallinité. Les résultats divergent selon les méthodes utilisées : Diffractométrie Rayons X (DRX), Spectroscopie infra rouge, Résonance Magnétique Nucleaire (RMN), Analyse Enthalpique Différentielle (AED) ou hydrolyses acides (Tableau I.1).

1.2.2. La phase amorphe

Les limites entre la phase cristalline et la phase amorphe de l'amidon ne sont pas bien établies; l'amylopectine et l'amylose participeraient alternativement à ces deux phases. Les fractions amorphes et cristallines sont présentes en permanence. Au sein des zones amorphes, les interactions principales entre les macromolécules seraient des liaisons hydrogènes.

1.3. Structure granulaire

La forme, la taille et la position du hile des grains d'amidon sont caractéristiques de leur origine botanique (Tableau I.2). Les grains d'amidon de manioc ont souvent une forme sphérique ou hémisphérique tronquée et leur taille (4-40 μm) varie en fonction de l'âge de la racine. Pour une même origine botanique, deux populations de grains sont parfois observés, comme dans le cas de l'amidon de blé qui est composé des grains polyédriques (5-10 μm) et lenticulaires (15-35 μm).

En microscopie photonique, sous lumière naturelle, les grains d'amidons sont transparents (Figure I.8.). Certains grains hydratés présentent une alternance d'anneaux autour du hile, avec des variations cycliques de l'indice de réfraction. En lumière polarisée, les grains

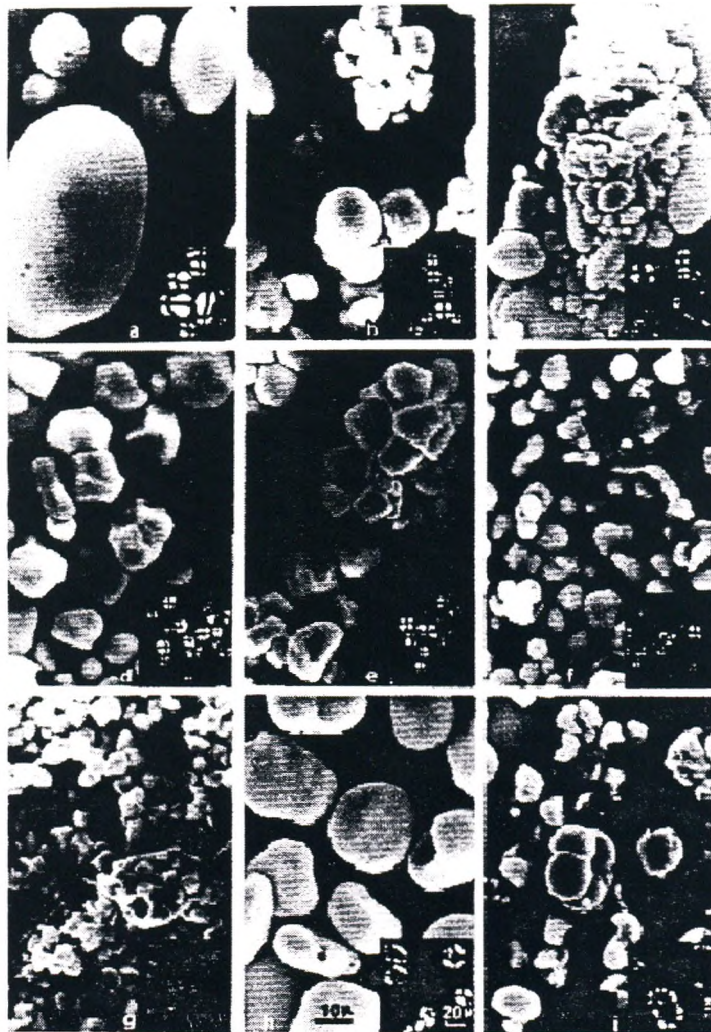


Figure I.8. Grains d'amidons observés par microscopie électronique et en lumière polarisée. Amidon de (a) pomme de terre ; (b) manioc ; (c) blé ; (d) maïs normal ; (e) maïs cireaux ; (f) amylomais ; (g) riz ; (h) pois lisse ; (i) pois ridé (Duprat *et .al.*, 1980)

d'amidons sont biréfringentes, et présentent une croix typique, la croix de Malte, dont les branches se rejoignent au niveau du hile. La biréfringence positive indique une organisation radiale des chaînes de polymère au sein du grain; le grain peut être considéré comme un sphérolite semi-cristallin.

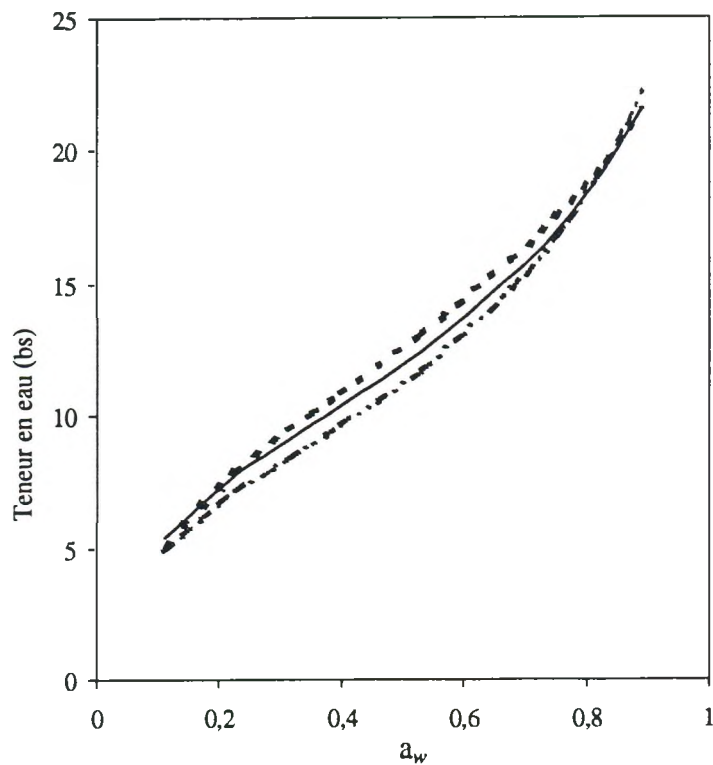
L'ultrastructure du grain d'amidon, étudiée par microscopie électronique, a permis de confirmer une organisation des zones cristallines et amorphes au sein du grain. Des procédures de coloration basées sur la réactivité des groupements chimiques de l'amidon avec des métaux lourds ont mis en évidence des zones plus ou moins organisées au sein du grain. Ainsi, lors d'un traitement au acide périodique ethiosemicarbazide d'argent, la différence de cinétique d'oxydation des α -glycols permet de distinguer de différentes zones au sein du grain : (i) une alternance de couches concentriques plus ou moins organisées et (ii) des canaux radiaux de matériel peu organisé (Gallant et Boucher, 1986).

1.4. Sorption d'eau

La sorption d'eau est un phénomène réversible. L'équilibre entre la teneur en eau de l'amidon et l'humidité relative du milieu (activité en eau; a_w) est représenté à une température donnée, par des isothermes de sorption et désorption. Les teneurs en eau sorbée dépendent de l'origine botanique, du génotype et du degré d'organisation des grains d'amidon. Pour l'amidon de manioc, la fermentation et l'exposition solaire, comme l'acidification (0.25 M l'acide lactique), ne change pas les courbes de sorption (Figure I.9.). A saturation, le grain d'amidon sorbe 29 à 35% d'eau (bh). Lorsque a_w est supérieure à 0,65, les molécules d'eau s'accumulent dans les microporosités du grain, qui gonfle légèrement. Lorsque la température augmente, la teneur en eau absorbée pour un même a_w décroît.

Les isothermes de sorption, qui concernent essentiellement l'eau liée, sont décomposées en :

- pour une $a_w < 0,1$. L'eau est fortement liée par des ponts hydrogène aux groupements hydroxyl libres polaires des chaînes macromoléculaires et s'organise sous la forme d'une couche monomoléculaire.
- pour une $a_w = 0,10 - 0,65$. Les molécules d'eau sont moins fortement liées et disposées sous la forme de couches successives fixées par des liaisons hydrogène. L'eau de sorption devient plus libre et peut être solvant;
- pour une $a_w > 0,65$. L'eau est pratiquement à l'état libre et peut participer à certaines réactions chimiques.



— Fécule native ····· Fécule acidifié - - - Polvilho azedo

Figure I.9. Isothermes d'adsorption de fécule de manioc native et acidifié et Polvilho azedo (Bertolini, 1998 ; non publié).

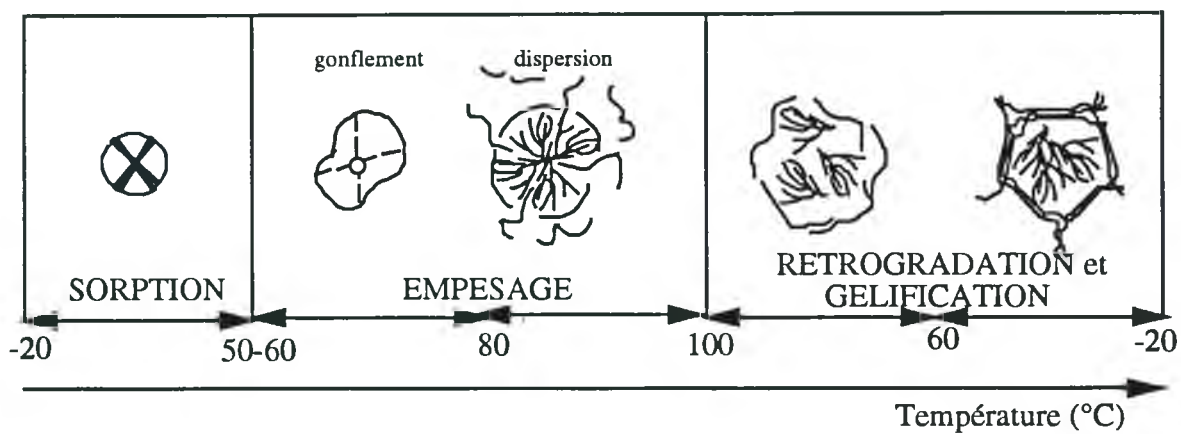


Figure I.10 : Influence d'un traitement hydrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon.

La courbe de sorption d'eau d'un produit peut être générée par un phénomène d'adsorption (en partant de $a_w = 0$) ou par un phénomène de désorption (en partant de $a_w = 1$). Dans la zone des a_w intermédiaires, la courbe de désorption est supérieure à la courbe de sorption. Ce phénomène est appelé "hysteresis". Cependant pour l'amidon de pomme de terre l'hysteresis n'apparaît que pour des teneurs en eau comprises entre 0 et 13 % de la matière sèche. L'eau est préférentiellement adsorbée dans la région amorphe et induit une formation de liaisons de hydrogène interchaînes. Lorsque que les liaisons hydrogène sont formées, l'eau sorbée joue un rôle de plastifiant, permettant l'alignement des cristallites par déformation de la phase amorphe intercristalline (Buléon *et al.*, 1990).

2. Le comportement hydrothermique de l'amidon

Le grain d'amidon est hydrophile et, à la différence des polymères thermoplastiques, ses transitions ne peuvent s'envisager sans la présence d'eau. Les comportements thermiques ou les transitions de phase d'un polymère caractérisent le changement des états physiques et structuraux. Dans un premier temps, l'eau est sorbée dans le grain d'amidon. En excès d'eau et jusqu'au 50-60°C, l'amidon absorbe l'eau de façon réversible. Lorsque la température augmente, les différentes transitions définies dans le cadre des polymères semi-cristallins vont être observés. A des températures supérieures à 60°C, la structure physique de l'amidon est modifiée par un gonflement irréversible. La transformation complète conduit à la solubilisation de l'amidon. Lors d'un traitement thermique, la déstructuration de l'amidon se traduit par une perte des organisations granulaires et cristallines (Figure I.10.).

2.1. Les transitions de phase des polymères semi-cristallines

Quand ils sont soumis à un chauffage, les polymères semi-cristallins présentent deux transitions, à des températures caractéristiques. La première transition, nommée transition vitreuse (T_g) concerne les changements de la phase amorphe, où la température de T_g caractérise le passage d'un solide rigide à un solide présentant des caractéristiques de souplesse. La deuxième transition, la transition de fusion (T_f), est caractérisée par la fusion de la phase cristalline (Figure I.11.).

Par certain biopolymères, la température de dégradation thermique est parfois inférieure à celles de fusion et de transition vitreuse ; l'obtention d'un milieu continu macroscopiquement homogène doit alors être réalisé par la solubilisation des polysaccharides avec l'aide de solvants. C'est le cas, par exemple, des matériaux cellulosiques, lesquels la

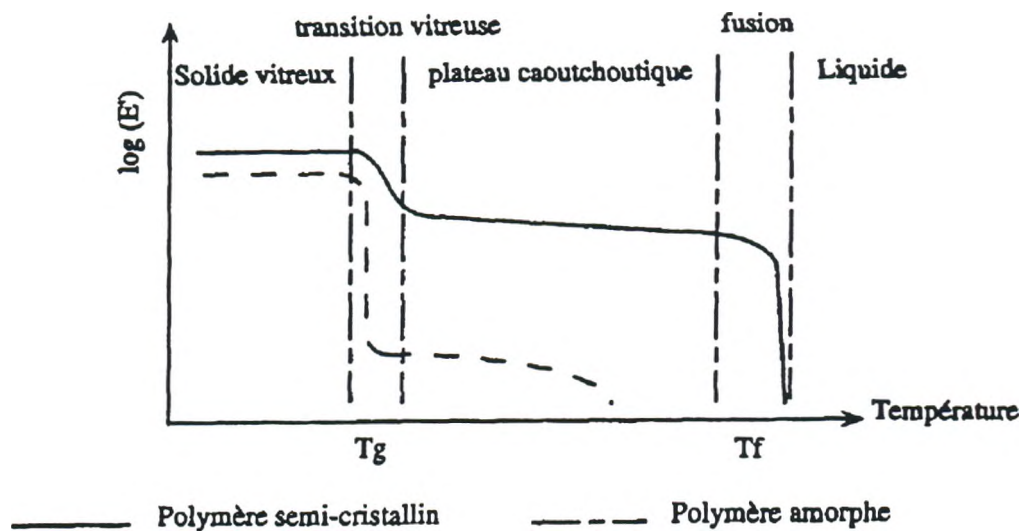


Figure I.11. Comportement viscoélastique d'un matériau amorphe ou semi-cristallin en fonction de la température.

température de décomposition chimique est inférieure à la T_f en raison de la très grande cohésion des cristallites (Savary *et al*, 1993). Pour les dérivés cellulosiques, comme pour l'amidon (Colonna et Buléon, 1994), les températures de T_g et de T_f sont inférieures à la température de dégradation. Pour l'amidon, le changement d'état s'apparente en présence d'un excès de solvant à celui de la fusion des thermoplastiques et non à une mise en solution par solubilisation.

2.1.1. La transition vitreuse

En dessous de la température T_g , les déplacements macromoléculaires sont théoriquement inexistant, dû à une agitation thermique insuffisante. Au dessus de la température T_g , les déplacements sont induits par mobilité de la chaîne principale du polymère; le matériel présente un état caoutchoutique. Au contraire de l'état vitreux, qui est relativement stable, cet état présente une instabilité qui permet des recristallisations sur l'intervalle de température $T_f - T_g$.

Dans le cas de la T_g , la théorie de Couchman et Karasz (1978) permet de prévoir l'action de l'incorporation d'un diluant en mélange idéal sur la T_g . Pour un système comprenant le polymère et le diluant, l'hypothèse du volume libre aboutit à l'équation suivante :

$$T_g = \frac{(w_1 \cdot C_{p1} \cdot T_{g1} + w_2 \cdot C_{p2} \cdot T_{g2})}{(w_1 \cdot \Delta C_{p1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2})}$$

où w_1 et w_2 sont la fraction massique des composants 1 et 2, respectivement,

ΔC_{p1} et ΔC_{p2} correspondant à la variation de capacité calorifique aux températures de transition vitreuse T_{g1} et T_{g2}

La T_g engendre une brusque variation de la dérivée d'enthalpie; elle se manifeste par une variation de la chaleur spécifique et peut être détectée par analyse d'enthalpie différentielle (AED), mais l'analyse thermomécanique dynamique (ATMD) est considérée comme une méthode plus sensible qui permet de confirmer l'existence d'une T_g , ou plutôt d'une relaxation primaire qui se manifeste par un maximum de perte du module élastique.

2.1.2. La fusion

A la température de T_f a lieu une désorganisation de la structure cristalline, qui subit une transition solide-liquide. Du point de vue théorique, ce phénomène peut être abordé par l'intermédiaire de lois thermodynamiques associant la variation d'énergie libre au changement d'état solide-liquide. La fusion isotherme d'un polymère de degré de polymérisation infini, supposé en état cristallin parfait, vérifie :

$$T_f^{\circ} = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

ΔH_f et ΔS_f représentent, respectivement, les changements enthalpique et entropique par unité du monomère et T_f° est la température de fusion de ce composé idéal.

La température T_f augmente quand la chaleur de fusion devient plus importante, c'est à dire, quand les forces intermoléculaires deviennent plus intenses, tandis que la présence d'eau diminue la T_f . Quand la température est supérieure à la T_f , la mobilité des macromolécules est maximale. La diminution de la taille des domaines cristallins influe sur la T_f en diminuant la valeur de la chaleur de fusion.

La dépression du point de fusion des polymères en équilibre thermodynamique par la présence d'un diluant est décrite par l'équation de Flory (1978):

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^{\circ}} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_s} (v_1 - \chi v_1^2)$$

où v_1 est la fraction volumique du diluant

R est la constante des gaz parfaits

V_u/V_s correspond au rapport des volumes molaires des monomères et du diluant

ΔH_u l'enthalpie de fusion d'un monomère, et

χ le paramètre d'interaction polymère-diluant

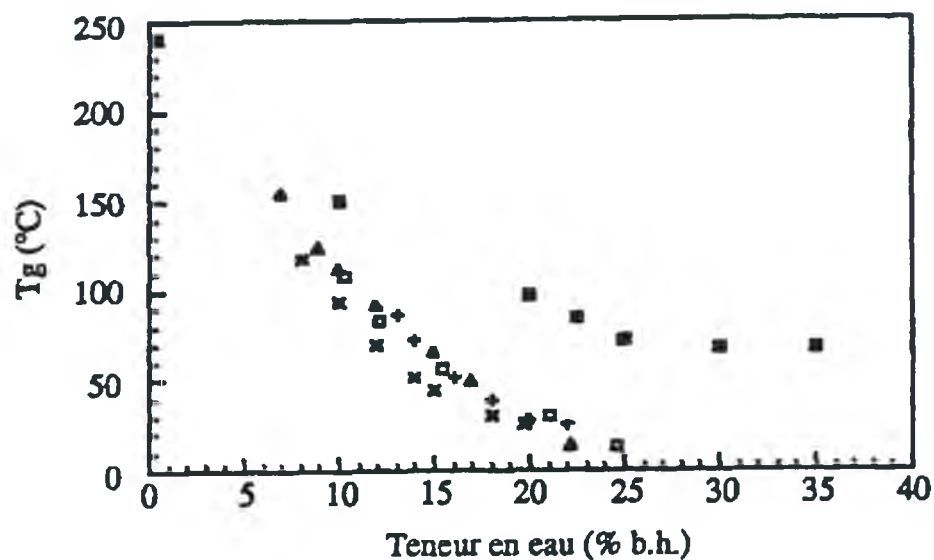


Figure I. 12. Valeurs expérimentales de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau.

□ amylopectine (Kalicevsky *et al.*, 1992) x blé gélatinisé (Zelenazk et Hosenev, 1987)
 ▲ amylopectine (Bizot *et al.*, 1997) + amidon de blé (Zelenazk et Hosenev, 1987)
 ■ amidon de riz (Biliaderis *et al.*, 1986)

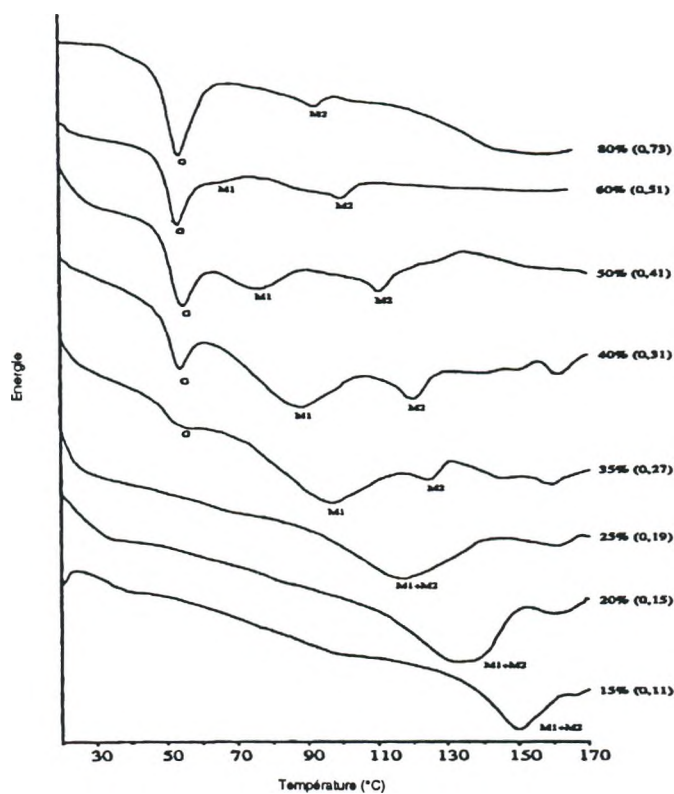


Figure I.13. Thermogrammes d'amidon de blé à différentes teneur en eau (Champenois *et al.*, 1995).

L'expression de Flory montre que la température T_f^0 de fusion du polymère pur peut être obtenue par AED en mesurant l'abaissement du point de fusion lors de l'addition de diluant par extrapolation des valeurs de $1/T_f$ à $v_1 = 0$. Cet abaissement permet de construire le diagramme de phase du polymère en fonction de sa concentration.

2.2. Les transitions de l'amidon

Les températures des ses transitions de l'amidon anhydre sont supérieures à sa température de dégradation thermique (200-220°C). La détermination précise de la T_g dans les systèmes amidon-eau est délicate. Les domaines cristallins assurent des pontages entre les zones amorphes hydratées, ce qui élargit le domaine de la T_g . La variabilité de la température de T_g est fonction de l'origine (Figure I.12.) et du passé thermique des amidons et des méthodes. La température T_g diminue avec l'augmentation de la teneur en eau. Le taux de cristallinité de l'amidon a aussi une influence sur la T_g ; moins la phase amorphe est interrompue par des domaines cristalline, moins la T_g est élevée (Zelezna et Hosney, 1987).

Les températures T_g et T_f sont affectées par la présence d'eau ou d'autres molécules hydrophobes. La température de T_g de l'amidon anhydre peut être directement mesuré; elle est très élevée en fonction des nombreuses interactions hydrogènes polymère-polymère. Par la T_g , l'eau joue un rôle plastifiant de la phase amorphe de l'amidon. L'effet plastifiant lié à une augmentation de la teneur en eau à une température donnée est équivalent à l'effet occasionné par une augmentation de température à humidité constante; ils conduisent à une augmentation de la mobilité des segments des chaînes dans la phase amorphe du polymère semi-cristallin et à une augmentation du volume libre. Cet effet provoque un abaissement de la température T_g . L'instabilité des zones intercrystallines permet une mobilité et un gonflement suffisants (par expansion thermique et sorption d'eau) pour induire une diminution de la température T_f des microcristallites interconnectés. L'effet plastifiant de l'eau, affecte indirectement la T_f des polymères semicristallins. Un tel phénomène est proportionnel à la teneur en plastifiant et son amplitude dépend de la compatibilité du plastifiant avec le polymère (Bizot *et al.*, 1997).

L'effet de la teneur en eau sur les transitions thermiques de l'amidon a été particulièrement étudié par AED. La figure I.13. représente des thermogrammes AED d'amidon de blé; il est possible observer qu'en excès de solvant, la température T_f reste constante. En milieux faiblement hydratés (< 60% eau), le mécanisme de transformation de l'amidon est plus complexe; deux ou trois transitions endothermiques sont observées par

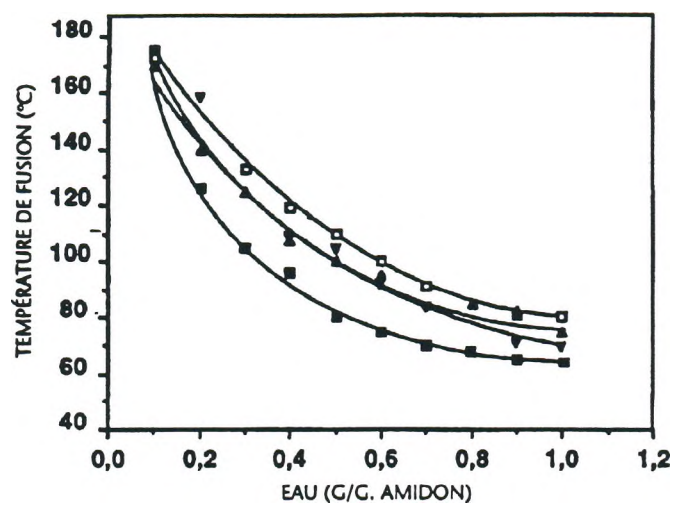


Figure I. 14. Températures de fusion des amidons de blé (■), maïs (□), pois (▼) et pomme de terre (▲) en fonction de la teneur en eau. (Colonna et Buléon, 1994).

AED (Zobel, 1992). Deux principaux endothermes sont observés (G et M_1), et un troisième (M_2); entre 95-100°C, est attribué à la fusion des complexes amylose-lipide. L'endotherme G est interprété comme correspondant à la gélatinisation, et l'endotherme M_1 comme référant à la fusion. Pour l'amidon de manioc (45% eau mh), les endothermes G et M_1 sont détectés à 70 et 90°C, respectivement (Garcia *et al.*, 1997). L'origine botanique de l'amidon intervient aussi dans les T_f (Figure I.14.). Les cristaux type A fondent à des températures plus élevées (110°C pour une fraction volumique de 0,6) que ceux du type B (85°C dans les mêmes conditions) (Colonna et Buléon, 1994). Une caractéristique importante est la largeur de la zone de fusion, que recouvrira plusieurs degrés. Les conséquences structurales d'un traitement thermique sont ainsi délicates à interpréter car la quantification des structures résiduelles ne peut s'appuyer sur la seule interprétation du diagramme enthalpique.

2.3. La gélatinisation

En excès d'eau (> 60% eau) et à température de fusion, la structure physique de l'amidon est modifiée. L'amidon subit un seul événement thermique, attribué à une transition de fusion-dissolution (gélatinisation). Le phénomène de gélatinisation correspond à une perte de cristallinité, de gonflement irréversible et de solubilisation de l'amidon ; cette transition d'un état organisé (solide-cristal) vers un état désorganisé (liquide-amidon solubilisé) peut être suivie au microscope polarisant par la perte de la biréfringence en fonction de la température. En AED, cette transition se traduit par des endothermes, dont les températures de gélatinisation initiale et finale et l'enthalpie de gélatinisation dépendent du rapport amidon/eau, de l'hétérogénéité des grains, de la présence de lipides et de la cinétique de chauffage. La transition de gélatinisation se présente sous la forme d'une endotherme caractérisée par les températures critiques de l'endotherme et l'enthalpie de gélatinisation. La concomitance des événements de gélatinisation et de perte de cristallinité permet également de suivre la transition par diffraction des rayons X.

Dans ce qui concerne aux transformations comportementales, elles correspondent à l'apparition de propriétés dites fonctionnelles (modification de la viscosité) ou nutritionnelles (susceptibilité amylasique). Ainsi l'évolution de la viscosité ou de la consistance d'une suspension est suivie tout au long du traitement hydrothermique. Ces méthodes permettent de déterminer une température de gélatinisation et sont fondées sur les comportements en solubilité et gonflement des amidons. La gélatinisation de l'amidon est souvent décrite comme la diffusion des chaînes d'amylose hors du grain gonflé, l'amylopectine n'apparaissant en

Tableau I.3. Température de perte de polarisation, températures maximales, au début et à la fin et enthalpie de gélatinisation en excès d'eau de selon l'origine botanique de l'amidon.

Origine botanique	Perte de polarisation			AED			
	5%	50%	95%	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)(5)
Maïs normal ⁽¹⁾	49	60	67	54	64	71	14,3
Maïs cireux ^(2,3)	63	68	72	64	70	90	16,0
Blé ^(2,3)	52	57	63	52	58	82	9,7
Pomme de terre ^(2,3)	56	63	67	60	63	80	16,2
Manioc ^(2,4)	60	65	71	60	66	75	16,9
Pois lisse ⁽¹⁾	55	65	70	55	64	80	-

(1) Colonna et Mercier (1985)

(2) Leach (1965)

(3) Russel (1987)

(5) Garcia (1997)

(5) Cooke et Gidley (1992)

solution que si un traitement mécanique est appliqué au grain gonflé. Ceci résulte de la différence de comportement hydrodynamique de ces deux types de chaînes, linéaire et ramifiée.

L'amidon gélatinisé forme un empois et se présente comme une dispersion de grains gonflés enrichis en amylopectine dans une phase amorphe d'amylose solubilisée, où est localisé l'essentiel de l'eau. Le processus comprend un gonflement irréversible suivi de la perte de la structure granulaire, aboutissant à la solubilisation de l'amidon. L'empois obtenu est formé de fantômes de grains et de macromolécules en solution. Le gonflement et la solubilisation de l'amylose vont modifier la consistance du milieu. Ces transformations comportementales, avec l'apparition de propriétés dites fonctionnelles (viscosité d'empois) sont la base des nombreuses utilisations industrielles de l'amidon. Le comportement lors de la gélatinisation dépend de l'origine botanique et du type cristallin (Tableau I.3). Ainsi, l'amidon de type A, est caractérisé par une étape de gonflement limité à la température de gélatinisation, suivi à 90°C d'un second gonflement accompagné d'une solubilisation plus marqué du contenu granulaire. Un paramètre majeur est la présence des lipides monoacyles (acids gras, phospholipides) qui restreint la solubilisation de l'amylose et pas celle du grain d'amidon. Pour les amidons de tubercules ou de manioc de type C (Leach *et al.*, 1959), les phénomènes de gonflement par absorption d'eau et de solubilisation des macromolécules d'amylose sont concomitants. Pour l'amidon de manioc, la solubilisation totale a lieu au-delà de 100-130°C.

Tableau II.1. Composition chimique moyenne des racines de manioc (% ms).

	Racines entières	Ecorce	Cylindre central
	% matière sèche (ms)		
Matière sèche	35.0	30.0	40.0
Glucides	89.0	75.0	91.0
Lipides	1.0	2.0	0.5
Protides	2.5	4.0	2.0
Fibres	4.5	12.0	4.0
Cendres	3.0	5.0	2.5

Silvestre (1987)

Tableau II.2. Composition moyenne des racines de manioc épluchées en sels minéraux et vitamines.

Sels minéraux et vitamines	Teneurs moyennes mg/100 g de racines épluchées
Calcium	17
Phosphore	51
Fer	0.6
Thiamine (Vit. B1)	0.04
Riboflavine (Vit. B2)	0.02
Niacine (Vit. PP)	0.67
Acide ascorbique (Vit. C)	25

Favier (1977)

Table II.3. Etapes et équipements utilisés dans l'extraction de la fécule de manioc.

	Equipements utilisés	
Etape du procédé	Petites/moyennes industries	Grandes industries
Lavage – Epluchage	Laveuse – Eplucheuse	Laveuse – Eplucheuse
Râpage	Râpeuse – Purificateur	Piqueur – Désintegrateur
Tamissage	Essoreuse et tamis vibrant	Extracteur et tamis coniques
Sédimentation	Système de décantation dans les canaux	Centrifugeuse
Séchage	Séchoir tunnel	Séchoir pneumatique ("flash dryer")

Vilela et Ferreira (1987)

II. LE POLVILHO AZEDO

Le Polvilho azedo est la fécule de manioc fermentée naturellement, sans addition d'inoculum, et séchée au soleil. La production du Polvilho azedo a toujours eu un caractère très artisanal, avec de grandes variations de méthodes de productions et de caractéristiques du produit final en fonction de la origine géographique. Malgré l'existence des quelques travaux que visent établir des paramètres de contrôle de qualité du Polvilho azedo (Cereda, 1983; Cereda, 1987), aucun accord sur les signes de qualité n'a été obtenu à ce jour. Le contrôle de l'acidité (pH 3-5) et le contrôle sanitaire du point de vue microbiologique sont les seuls critères prévus dans la législation actuelle.

1. Les étapes de production du Polvilho azedo

1.1.L'extraction de la fécule de manioc

Les racines de manioc sont constituées essentiellement d'eau (60-70% mh) et de glucides (89% ms), dont 85% d'amidon et 4% de sucres solubles (Tableau II.1.). Ces derniers sont composés de 71% de saccharose, 13% glucose, 9% de fructose et 3% de maltose. La présence d'acide ascorbique est non négligeable, alors que les teneurs en lipides, sels minéraux, vitamines et protéines sont négligeables (Tableau II.2.).

Le niveau technologique rencontré lors de l'extraction de la fécule de manioc et de la production du Polvilho azedo varie en fonction du pays producteur (Figure II.1.) et de la production de l'unité; la production peut être complètement artisanale ou mécanisée.

Au Brésil, l'obtention de la fécule de manioc est classée, selon une échelle de production, en trois types :

- le premier, complètement artisanal, est adopté par les petits producteurs de manioc (Vilela et Ferreira, 1987); ce procédé est aussi utilisé dans les pays où la production de l'amidon de manioc est très marginale, comme l'Equateur, le Paraguay et le nord-est argentin (Brabet *et al.*, 1996).
- le deuxième procédé, entièrement mécanisé, est utilisé par des petites et moyennes industries de production d'amidon. Sont classées en petites et moyennes industries celles qui peuvent traiter 1 à 5 t racines/j (Vilela et Ferreira, 1987); c'est le cas de la majorité des industries d'amidon colombiennes (Chuzel et Muchnik, 1993).
- le troisième type de production est utilisé par les grandes industries, situées au sud et sud-est brésilien; dans les régions de Santa Catarina et Paraná (Vilpoux, 1997), qui peuvent traiter

South America



Figure II.1. Principales régions productrices de Polvilho azedo (▲ grandes industries, ■ moyennes industries).

jusqu'à 220 t racines/j (Westby et Cereda, 1994). Les principales différences entre les types de production mécanisés de fécula de manioc concernent la capacité opérationnelle des équipements (Tableau II.3.).

L'extraction de l'amidon de manioc présente les étapes suivantes: lavage et épluchage des racines, râpage, tamisage sur l'eau courante, décantation et séchage. L'épluchage vise à enlever l'écorce externe des racines; il est réalisé sous un débit d'eau constant. Le râpage permet la libération des grains d'amidon. Le tamisage, réalisé sous un débit d'eau constant, permet, de séparer d'une part les fibres et les impuretés et d'autre part, la suspension chargée en amidon, dénommée "lait d'amidon". L'étape suivante consiste en une sédimentation de l'amidon. A ce stade, l'amidon décanté peut être séché et commercialisé comme fécula de manioc, aussi connue comme "amidon doux".

1.2.La fermentation de la fécula de manioc

Pour la production du Polvilho azedo, l'amidon est maintenu dans les cuves de fermentation anaérobie, sous 10 à 20 cm d'eau (Nakamura et Park, 1975; Westby et Cereda, 1994). Une fois la fermentation terminée, l'amidon est soumis à un séchage solaire (Figure II.2.). La fermentation, comme le séchage de la fécula, sont des étapes qui déterminent la qualité et la capacité d'expansion du Polvilho azedo. Le temps de fermentation nécessaire pour obtenir un Polvilho azedo de qualité acceptable varie normalement entre 20 et 40 j (Cardenas et Buckle, 1980 ; Brabet, 1994). Le temps de fermentation peut être réduit avec l'inoculation des "pieds de cuve" (Brabet, 1994 ; Pereira, 1994). Cependant la fermentation de la fécula de manioc est spontanée dans la plupart des cas.

La fécula de manioc a une microflore très complexe, avec la prédominance d'espèces à activité amylolytique comme *Lactobacillus* (Brabet, 1994), *Bacillus*, *Leuconostoc* et *Lactococcus* (Nakamura et Park, 1975 ; Cereda, 1987; Figueroa, 1996). Cardenas et Buckle (1980) ont identifié *Lactobacillus platarum* et *L. casei* comme les principaux micro-organismes produits pendant la fermentation; ces auteurs ont proposé que ces micro-organismes soient les responsables du développement des arômes caractéristiques du Polvilho azedo. La diminution de la quantité de sucres réducteurs au cours de la fermentation, de 1.0% à 0.25% (ms) après 3 j, est attribuée au développement de la flore microbienne (Mestres et Rouau, 1997).

La fermentation de la fécula conduit au développement des arômes (Westby et Cereda, 1994) et à l'augmentation de l'acidité (Cereda, 1987; Figueroa, 1996), conduisant à des

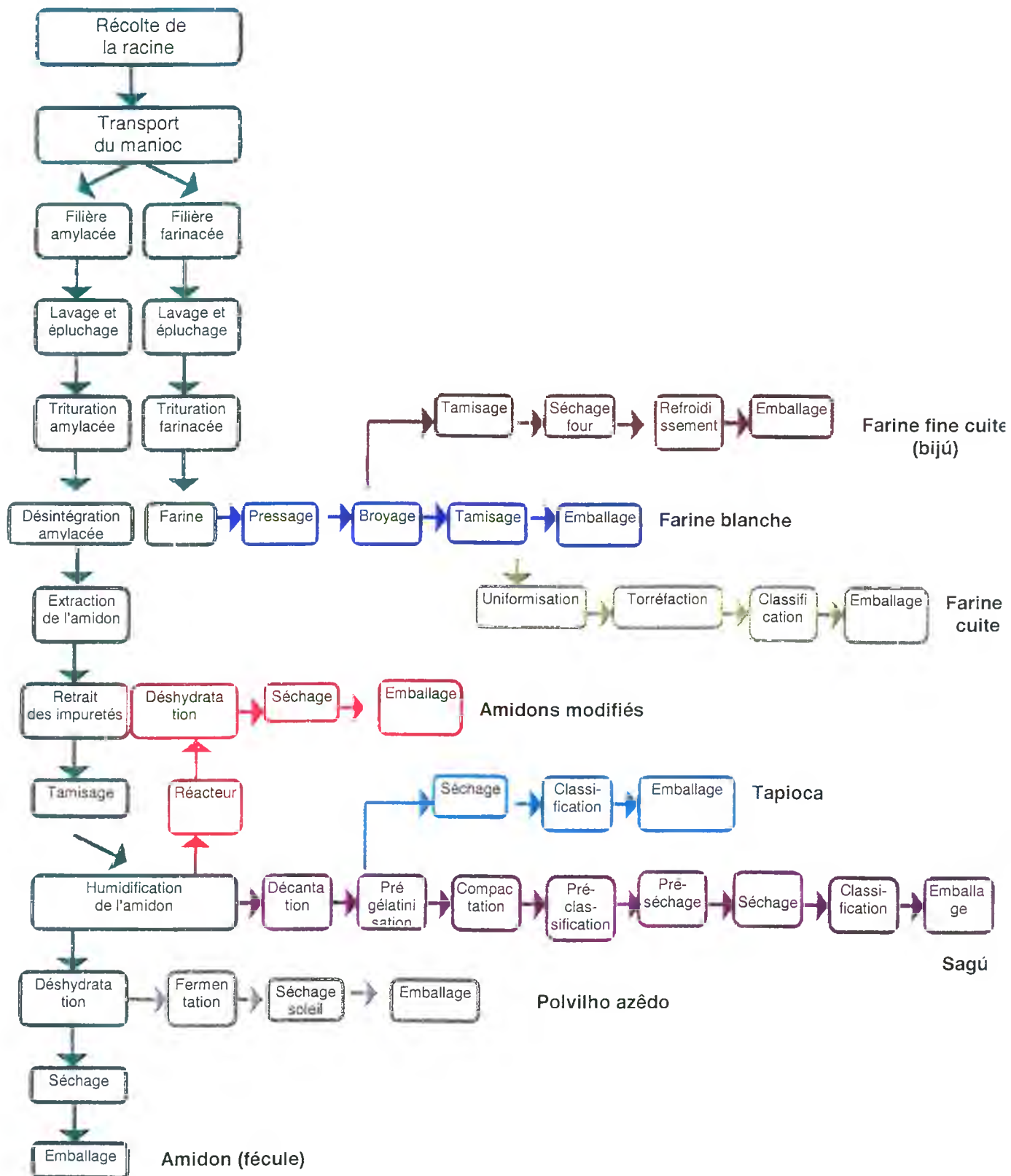


Figure II.2. Quelques produits issus de la racine de manioc.

valeurs de pH de 4.3 (Nakamura et Park, 1975) ou 3.5 (Cardenas et Buckle, 1980 ; Brabet *et al.*, 1996).

La diminution du pH est associée à la production de acides organiques. Les proportions relatives des tels acides varient en fonction des paramètres de fermentation, avec une prédominance considérable de l'acide lactique (60-83% du total des acides organiques) (Cardenas et Buckle, 1980; Cereda, 1987; Camargo *et al.*, 1988; Dufour *et al.*, 1996 ; Mestres et Rouau, 1997); suivi de l'acide acétique (14-24%) (Cardenas et Buckle, 1980; Dufour *et al.*, 1996 ; Mestres et Rouau, 1997), de l'acide butyrique (3-17%) et de l'acide propionique (Camargo *et al.*, 1988 ; Dufour *et al.*, 1996).

1.3.Le séchage de la féculle fermentée

Après l'étape de fermentation, l'amidon de manioc à 44-46 % d'humidité est disposé sur des bâches ou plateaux de bois (couche d'environ 0,5 cm d'épaisseur) et séché au soleil et au vent, jusqu'à 12-13 % d'humidité (Nakamura et Park, 1975). Pendant le séchage, l'amidon est remué régulièrement (Brabet, 1994). Le temps de séchage de l'amidon dépend des conditions climatiques; normalement 7 à 16 h sont nécessaires (Plata-Oviedo, 1998). L' amidon de manioc exposé au soleil (luminosité 737 W/m²) pendant 10 h au mois de novembre (Botucatu, S.P., Brésil) reçoit une radiation solaire équivalente à 501 cal/cm² (Nunes, 1994).

Plusieurs travaux (Nunes, 1994; Dufour *et al.*, 1996; Mestres *et al.*, 1997 ; Plata-Oviedo et Camargo, 1998) ont porté sur les propriétés de l'amidon de manioc fermenté et séché en employant des séchoirs "flash dryer" ou des étuves en remplacement du séchage solaire, mais ce type de séchage résulte en un produit qui ne présente pas d'expansion lors de la cuisson.

2. L'effet de la fermentation et du séchage solaire sur l'amidon de manioc

2.1.Structure granulaire

Même si le développement des microorganismes induit la production d'amylases, l'activité amylolitique est insuffisant pour endommager le grain d'amidon de façon significative pendant la fermentation (Brabet, 1994 ; Mestres et Rouau, 1997). Les observations microscopiques du Polvilho azedo ne révèlent qu'un très léger endommagement en surface des grains (Cardenas et Buckle, 1980, Cereda, 1987 ; Plata-Oviedo, 1998), signe

Tableau II.4. Viscosité intrinsèque de la fécule de manioc avant et après la fermentation et/ou séchage solaire.

Conditions du traitement	Viscosité intrinsèque (ml.g ⁻¹)	
	Avant traitement	Après traitement
Fécule native après 33 j de fermentation	169	100 (1)
Fécule acidifié (à 2% l'acide lactique; ms) suivie de 12 h de séchage solaire	225	218 (2)
Fécule fermenté et séchée au soleil pour 8 j	190	110 (3)

(1) Mestres et Rouau (1997)

(2) Plata-Oviedo (1998)

(3) Mestres *et al.* (1997)

Tableau II.5. Viscosité maximale de la fécule de manioc avant et après fermentation (ou acidification) et/ou séchage solaire.

Conditions du traitement	Viscosité maximale		Référence
	Avant traitement	Après traitement	
Acidification par addition d'acide lactique (2% ms) et séchage solaire	885 UB	790 UB (1)	Plata-Oviedo et Camargo (1998)
Acidification par addition d'acide lactique (2% ms)	1 150 UB	670 UB (1)	Nunes (1994)
Fermentation et séchage solaire industriel	500 UB	330 UB (1)	Camargo <i>et al.</i> (1988)
Fermentation (33 j) et séchage solaire (8 h)	240 URV	60 URV (2)	Mestres et Rouau (1997)
Fermentation (23 j)	500 UB	400 UB (1)	Brabet (1994)
Fermentation industriel	640 UB	550 UB (1)	Camargo <i>et al.</i> (1988)

(1) Viscoamylogramme Brabender (Unité Brabender)

(2) Rapid Visco Analyser (Unité RV)

que la flore amylolytique ne présente qu'une très faible activité hydrolytique pendant la fermentation.

2.2. Structure semi-cristalline

Après la fermentation et le séchage solaire, l'augmentation d'intensité du pic à 17° (2θ) des diffractogrammes X est interprétée comme un renforcement du type A (Camargo *et al.*, 1988 ; Plata-Oviedo et Camargo, 1995). En revanche, le séchage solaire (Mestres *et al.*, 1997 ; Plata-Oviedo et Camargo, 1998) et la fermentation (Camargo *et al.*, 1988 ; Mestres et Rouau, 1997) de la fécule de manioc ne modifient pas la structure cristalline de l'amidon.

Les propriétés thermiques du Polvilho azedo ne diffèrent pas de celles de la fécule native; aucune différence significative des températures et d'enthalpie de gélatinisation (16.1 J.g^{-1}) entre la fécule de manioc et le Polvilho azedo (Cardenas et Buckle, 1980; Camargo *et al.*, 1988; Mestres et Rouau, 1997) n'a été observé.

2.3. Structure moléculaire

Si les différences relatives à la cristallinité entre la fécule native et le Polvilho azedo ne sont pas significatives, la dégradation moléculaire après fermentation et séchage est considérée comme importante. La réduction de viscosité intrinsèque de l'amidon de manioc après la fermentation et séchage (Tableau III.4.) a souvent été reportée comme une conséquence de la fermentation (Camargo *et al.*, 1988 ; Mestres et Rouau, 1997).

La dépolymérisation de la fécule de manioc au cours de la fermentation est aussi mise en évidence par l'augmentation des teneurs en sucres réducteurs (Cardenas et Buckle, 1980).

2.4. Les composants non amylacés

Les fibres et les protéines (Cardenas et Buckle, 1980; Camargo *et al.*, 1988 ; Mestres et Rouau, 1997) sont présentes en très faibles quantités, aussi bien dans la fécule que dans le Polvilho azedo, i.e., de 0.1-0.4 % (Cardenas et Buckle, 1980). La fermentation n'intervient pas de façon significative dans les proportions de ces composants.

En revanche, le séchage solaire conduit à une réduction considérable de la teneur en acide lactique (Mestres *et al.*, 1997; Brabet, 1994). La quantification des acides organiques par chromatographie liquide de haute performance (extraction à 20°C avec acide sulfurique à 5 mM) montre qu'après exposition solaire, restent seulement 68% de l'acide lactique présent initialement dans les échantillons avant l'exposition (8.1% ms), soit une perte équivalente à un tiers de l'acide lactique produit pendant la fermentation (Mestres *et al.*, 1997). Comme la

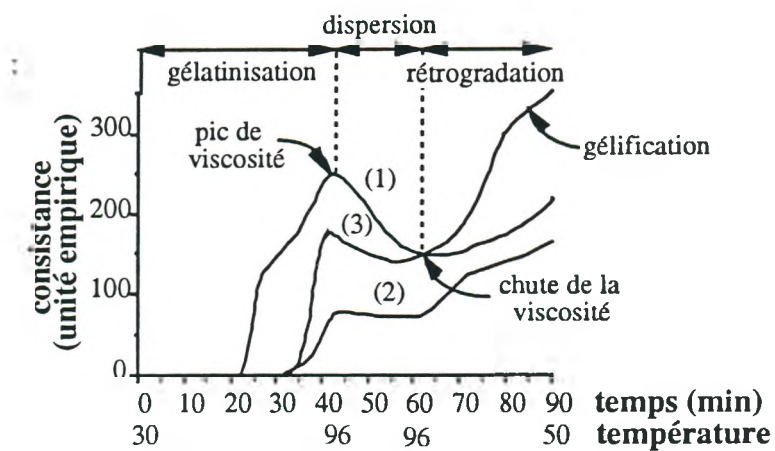


Figure II.3a. Viscoamylographes Brabender d'amidons (1) de pomme de terre; (2) de blé et (3) de maïs.

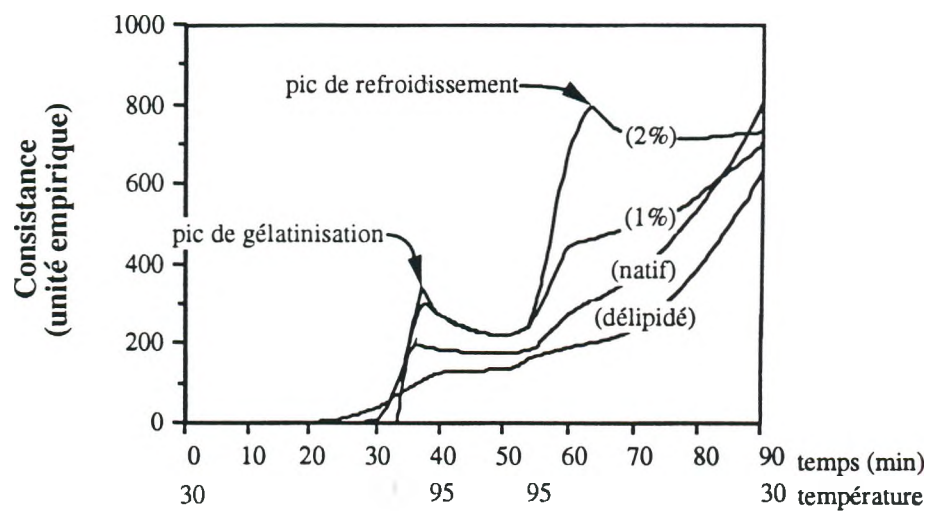


Figure II.3b. Viscoamylographes Brabender d'amidon de blé en présence de quantités variables de lysolécithine.

réduction de la teneur en acide lactique est également observée après la gélanitisation ou la dégradation enzymatique de l'amidon séché au soleil, Mestres *et al.* (1997) suggèrent que l'acide lactique n'est pas adsorbé physiquement sur l'amidon ou impliqué dans une estérification des fonctions –OH de l'amidon.

2.5. Propriétés rhéologiques de l'amidon

La caractérisation rhéologique des empois et des gels d'amidon reste délicate en raison de la nature complexe du milieu. En effet, selon les conditions de préparation, les empois d'amidon seront constitués en proportions variables de grains et de fragments de grains gonflés et de macromolécules d'amylose et d'amylopectine en solution dans l'eau. Le comportement rhéologique correspondra donc, selon l'importance de l'une ou l'autre des fractions, à celui d'une suspension dans un milieu visqueux ou à celui d'une solution macromoléculaire pouvant contenir quelques particules en suspension. Les méthodes viscosigraphiques suivent l'évolution de la viscosité d'un empois d'amidon au cours d'un chauffage éventuellement suivi d'un refroidissement. Le type d'appareil le plus répandu est le viscoamylographe Brabender que, comme le Rapid Visco Analyzer, permet de suivre la variation de consistance de l'empois au cours de son chauffage, mais la consistance observée ne peut pas être rapportée à sa viscosité apparente car les conditions de cisaillement dans l'appareil sont mal définies. De nombreuses critiques ont été formulées à l'égard du viscoamylographe Brabender, notamment concernant le manque de sensibilité, la variabilité des vitesses de cisaillement au sein du système et les conditions opératoires relativement éloignées de celles des procédés industriels. Toutefois, en raison de sa facilité d'emploi et de sa bonne reproductibilité, le viscoamylographe est très utilisé au niveau du contrôle et de la recherche bien que les informations recueillies par cette méthode restent du domaine de l'empirisme. Cette méthode procure, de plus, un moyen rapide de comparaison des propriétés viscosifiantes de différents amidons.

Les amidons content peu des lipides, comme l'amidon de manioc, sont caractérisés par une solubilisation rapide de l'amylose et un gonflement important des grains d'amidon à des températures peu élevées (<75°C) (Figure III.3a et 3b.).

La viscosité d'empois de la fécule de manioc présente une considérable réduction après la fermentation (Nakamura et Park, 1975; Cardenas et Buckle, 1980; Camargo *et al.*, 1988; Brabet, 1994) et/ou le séchage solaire (Nunes, 1994; Brabet, 1994; Mestres et Rouau, 1997; Plata-Oviedo et Camargo, 1998) (Tableau II.5.).

Une réduction de la viscosité finale de 700 UB à 390 UB induit par l'acidification et séchage de la féculé a été aussi observé (Plata-Oviedo et Camargo, 1998).

La diminution de la viscosité maximale de la féculé fermentée et séchée au soleil est plus accentuée en milieu de pH 7 que en milieu de pH 4 ; Mestres et Rouau (1997) ont proposé que l'effet du pH sur la viscosité soit due à des fonctions acides (pKa 5.5).

De même, la solubilité du Polvilho azedo est augmentée 2.5 fois (à 50°C) (Demiate *et al.*, 1997) et 3.2 à 4.5 fois (à 95°C) (Camargo *et al.*, 1988 ; Demiate *et al.*, 1997) par rapport à celle de la féculé de manioc.

Ces indices convergent pour indiquer que la fermentation et le séchage solaire conduisent à une dégradation de l'amidon. Cette idée est corroborée, du point de vue rhéologique, non seulement par la réduction de la viscosité de l'empois, mais aussi par l'augmentation de la solubilité. En revanche aucune étude n'a abordé le comportement rhéologique du Polvilho azedo en phase concentrée, où à des teneurs en eau similaires à celles observées dans la mise en œuvre de la cuisson traditionnelle.

3. La propriété d'expansion du Polvilho azedo

Le Polvilho azedo est employé dans la panification des biscuits, pains et snacks. Deux produits classiques sont préférentiellement obtenus à partir du Polvilho azedo (Cereda, 1983):

-le « pão de queijo » est obtenue à partir de la cuisson d'une pâte constituée de Polvilho azedo, de féculé de manioc, de fromage, d'œufs, de sel et d'eau. Ce produit présente une mie élastique, de structure alvéolaire, avec des arômes caractéristiques de la fermentation. Au Brésil ce produit est aussi commercialisé sous la forme de surgelés ou de poudre à consommer après l'ajout des œufs et de l'eau.

- le « biscoito de Polvilho », un biscuit croustillant de structure alvéolaire poreuse et rigide, obtenue à partir de la cuisson d'une pâte formé de Polvilho azedo, d'eau et de sel.

La proportion des ingrédients varie en fonction de la recette, le Polvilho azedo peut représenter de 40 à 70% (ms) du poids total des ingrédients. L'expansion, sans addition de levures ou de poudres levants, obtenue lors de la cuisson, varie en fonction de la qualité du Polvilho azedo. La masse volumique du Polvilho azedo commercialisé est 17 ml/g (Nunes, 1994).

3.1. L'effet de l'acidification sur l'expansion

Les propriétés physico-chimiques et rhéologiques du Polvilho azedo ont très souvent été associées à la fermentation et, par conséquent, à une dégradation macromoléculaire. Afin de confirmer que l'hydrolyse des grains d'amidon de manioc est impliquée dans l'expansion, le phénomène de fermentation a été comparé à l'hydrolyse acide ou enzymatique (Cardenas et Buckle, 1980; Camargo *et al.*, 1988 ; Nunes, 1994; Mestres et Rouau, 1997 ; Plata-Oviedo et Camargo, 1998).

Cardenas et Buckle (1980) ont traité la fécule de manioc avec des solutions (0,05-0,10 M) d'acide lactique, acétique et butyrique pendant 10 j à 37°C suivi de séchage en étuve à 25°C; aucune expansion n'a été observée pour ces échantillons. Camargo *et al.* (1988) ont soumis la fécule de manioc à trois types d'hydrolyses: une avec l'acide chlorhydrique 2 M, une autre avec l'acide acétique 2 M et enfin avec l' α -amylase de *B. subtilis* (0.6, 6.0 et 20.0 mg.g⁻¹ d'amidon à 35°C); ces échantillons n'ont pas présenté une expansion aussi importante que celle du Polvilho azedo (10.1 ml/g). Il est intéressant de remarquer que, dans ces deux travaux, le séchage des échantillons a été réalisé dans des étuves. En revanche, l'addition du CO₂ conduit à la formation d'une structure de croûte fine et fragile et une bulle majeure dans la mie et l'addition d'acide propionique et de d'acide lactique (25 ml.kg⁻¹ d'amidon pendant 36 h) a induit un développement plus homogène de la structure alvéolaire; l'acide lactique conduit à la formation d'une croûte plus cassante, tandis que l'acide propionique conduit à la formation d'une structure plus molle (Camargo *et al.*, 1988). Bien que les mécanismes d'intervention des acides organiques et le CO₂ sur l'expansion ne soient pas compris à ce jour, il est évident que ces composantes jouent un rôle décisif sur la texture des biscuits.

Plata-Oviedo et Camargo (1998) n'ont pas observé de pouvoir d'expansion pour des échantillons de manioc traités avec l'acide chlorhydrique (0.1, 0.3, 0.5 et 1.0 M pendant 1, 2 et 4 h à 40°C), propionique, acétique ou lactique ou avec un mélange de ces trois acides, et séchés dans l'étuve. En revanche, les mêmes échantillons acidifiés, après un séchage solaire présentent une augmentation de l'expansion (5.6 à 8.2 ml/g), avec développement de la structure alvéolaire. Dans ce cas, l'acide lactique provoque une expansion plus importante. En outre, Nunes (1994) a proposé que l'expansion soit fonction du temps de traitement (*t*) avec l'acide lactique :

$$y = -0,0034t^2 + 0,20t + 9,39 \quad r^2 = 0.91$$

La conclusion cohérente des ce travaux est que l'exposition au soleil est nécessaire pour conférer la propriété d'expansion à la féculé de manioc fermentée (Nunes, 1994; Dufour *et al.*, 1996; Mestres *et al.*, 1997; Plata-Oviedo et Camargo, 1998). Cependant les rôles respectifs de la fermentation et du séchage solaire n'ont pas encore été élucidés.

3.2. L'effet de l'exposition UV sur l'expansion

A partir de différentes études proposant que le séchage solaire est indispensable pour obtenir le pouvoir d'expansion du Polvilho azedo (Nunes, 1994; Cereda *et al.*, 1992 ; Dufour *et al.*, 1996; Mestres *et al.*, 1997; Plata-Oviedo et Camargo, 1998), des travaux ont été réalisés afin d'essayer de remplacer le séchage solaire par un traitement UV.

Dufour *et al.* (1996) ont observé que l'amidon de manioc fermenté, après une exposition aux lampes UV de spectre d'émission de 254 nm, présente une augmentation du pouvoir d'expansion (3.9 et 4.9 ml/g, après 8 et 16 j d'exposition, respectivement) par rapport à la féculé non irradié (2.4 ml/g). Des résultats similaires ont été obtenus par Brabet *et al.* (1996) quand la féculé de manioc fermentée a été irradiée avec des lampes de spectre d'émission à 366 nm (3.7 et 4.9 ml/g, après 8 et 16 j d'exposition, respectivement). En revanche, les échantillons irradiés aux UV ont présenté un pouvoir d'expansion inférieur à celui de la féculé fermentée séchée au soleil pendant 8 h (6.8 ml/g).

Nunes (1994) a étudié l'effet de l'acide lactique et de l'exposition UV à 254 nm sur la féculé de manioc; une augmentation du pouvoir d'expansion en fonction du temps d'irradiation (maximum de 17.5 ml/g après 4 j d'exposition et acidification pendant 1 j; féculé native 4.6 ml/g) a été observé.

$$y = 4,60 + 1,35\sqrt{t} \quad r^2 = 0.94$$

Au contraire de Brabet *et al.* (1996), cet auteur a observé que le pouvoir d'expansion est similaire à celui de la féculé séchée au soleil (17.8 ml/g).

Les travaux sur le Povilho azedo sont majoritairement axés sur les aspects relatifs à l'étape de fermentation, principalement sur la caractérisation microbiologique et la production des acides organiques. Dernièrement, quelques recherches ont accordé une attention spéciale à l'effet des acides organiques et du séchage solaire sur l'expansion du Povilho azedo (Nunes, 1994; Cereda et al., 1992 ; Dufour et al., 1996; Mestres et al., 1997; Plata-Oviedo et Camargo, 1998).

Il apparaît que le séchage solaire et la fermentation (ou la présence d'acides organiques) sont indispensables pour conférer la propriété d'expansion. Sur le plan structural de l'amidon, la fermentation et le séchage solaire induisent une dépolymérisation. Cependant, l'hypothèse que l'expansion soit due uniquement à une dépolymérisation de l'amidon est mise en cause par le fait que l'amidon natif soumis à l'hydrolyse acide ou enzymatique ne présente pas d'expansion.

Le rôle du séchage solaire et de l'acidification, ainsi que les changements structuraux et rhéologiques, qui induisent l'expansion et la texture caractéristique du Polvilho azedo, demeurent à ce jour inconnues. Les effets de l'exposition solaire et de l'acide lactique sur le mécanisme d'expansion de la fécule de manioc restent encore des questions non résolues.

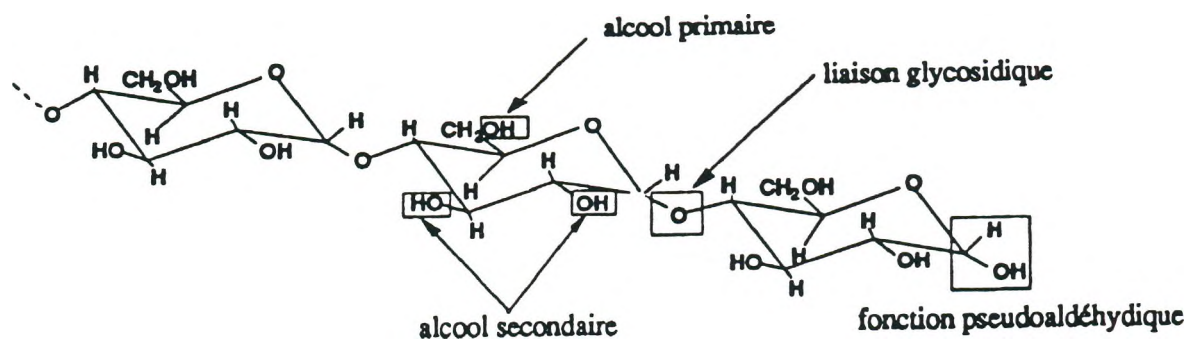


Figure III. 1. Fonctions des la molécule d'amidon modifiables chimiquement.

III. LES AMIDONS MODIFIÉS

Le terme « modification chimique » regroupe un ensemble de réactions sélectives ou non engendrant un changement de la structure chimique de certaines unités glucosyl des macromolécules d'amidon et ses dérivés d'hydrolyse. Elles concernent les fonctions des alcools primaires et secondaires des unités glucosyl (oxydation, estérification, éthérification), la liaison glucosidique et la fonction pseudoaldéhydrique (hydrogénation) (Figure III.1.).

Sont considérés amidons modifiés ceux qui présentent des changements de structure chimique; ils en résultent des propriétés rhéologiques spécifiques. Ces amidons, présentent des intérêt multiples pour leurs applications industrielles et sont principalement utilisés comme additifs alimentaires (Tableau III.1.). La réticulation, qui consiste à créer des ponts entre deux molécules d'amidon, et ainsi à augmenter le degré de polymérisation, conduit à une réorganisation d'un réseau moléculaire, lequel peut modifier la capacité de rétention de l'amidon et réduire sa viscosité en cours de chauffage. Cette propriété confère une grande résistance aux traitements mécaniques et aux variations de pH ; elle est notamment appréciée dans les produits soumis à stérilisation. La substitution des fonctions hydroxyls (acétylation, phosphorylation) est aussi une voie de modification des amidons. Viscosité élevée, propriétés visco-élastiques spécifiques, réduction de la tendance à la rétrogradation, capacité à former des gels translucides, réduction de la synérèse et acquisition d'hydrophobicité sont caractéristiques des amidons modifiés les plus valorisés par l'industrie agroalimentaire (Wurzburg, 1986).

La modification des amidons peut être réalisée, entre autres, par oxydation, phosphorylation, acétylation et hydroxypropylation. Les amidons oxydés sont les amidons modifiés les plus répondus. L'oxydation des amidons consiste en la transformation des groupements hydroxyls en groupements carboxyles, cétones ou aldéhydes et des groupements aldéhydes en groups carboxyles. D'une part, les groupements aldéhydes sont plus facilement oxydés que les hydroxyles, et d'autre part l'oxydation des groupements hydroxyles en C₂, C₃ et C₆ jouent un rôle plus important dans les changements des propriétés rhéologiques que l'oxydation affectant les groupements C₁ et C₄ (Wurzburg, 1986).

L'oxydation des amidons est principalement obtenue par addition de produits chimiques comme le peroxyde d'hydrogène, l'acide peracétique, le permanganate de potassium, le periodate, l'hypoclorite de sodium et le persulfate (Wurzburg, 1986). Certains auteurs proposent que les effets du sulfite et de l'ascorbate sur les amidons correspondent à

Tableau III.1. Type de modification chimique des amidons et leur utilisations industrielles.

Modification chimique	Conditions réactionnelles	Propriétés	Utilisations
Dépolymérisation			
Dextrines	T < 140°C T > 140°C		Alimentaire : Confiserie Non alimentaire
amidons fluidifiés	Hydrolyse acide à 50°C	Diminution du DP par hydrolyse réduction de la viscosité, de la rétrogradation	Papeterie (agent de couchage) Adhésifs
amidons oxydés	Hypoclorite de sodium, pH 8-10		
Réticulation			
pH basique	épychlorhydrine Trimétaphosphate de sodium Anhydride acétique	Augmentation du DP par pontage intra ou intermoléculaire par un réactif multifonctionnel : réorganisation du réseau moléculaire, modification de la capacité de rétention d'eau, diminution du gonflement, obtention de produits de viscosité donnée (degré de réticulation), résistance aux traitements mécaniques (écoulement, cisaillement)	Alimentaire : sauces de salade (résistance au pH acides), conserverie (stérilisation)
pH acide	Formol		Non alimentaire : superabsorbants
Substitution			
Estérification DS < 0,2	Acide acétique anhydride acétique	Diminution du nombre de groupements hydroxyle libres	Alimentaire: conserverie, surgelés, aliments déshydratés Non alimentaire : papeterie (agent de couchage), textile (augmentation de la cohésion entre les fibres de cellulose)
DS > 0,2		Propriétés hydrophobes ou ioniques, accompagnées d'une diminution de la température de gélatinisation, de la viscosité, de la rétrogradation et de la synérèse. Résistance aux pH acides, diminution de l'opacité des gels	Composition de produits moulés, de films (cassants).
Ethérisation amidon alkylé	amines tertiaire ammonium quaternaire	non ionique, solubilité dans l'eau froide, rétention d'eau aux faibles températures	Alimentaire (surgelés)
amidon cationique		pH 4-9, obtention de solutions limpides et très stables	Non alimentaire : Papeterie (liaisons électrostatique avec la cellulose: augmentation de la rigidité), agents floculants (séparation sélectives de particules négatives)

une réaction d'oxydo-réduction (Mat Hashim, 1992; Valles-Pamies *et al.*, 1997; Paterson *et al.*, 1997; Sriburi *et al.*, 1999). L'hypochlorite utilisé pour l'oxydation des amidons depuis plus de 100 ans reste l'agent oxydant commercial le plus utilisé (Forssell, 1995).

L'agent oxydant détermine la nature de l'oxydation. Ainsi, l'oxydation avec l'hypochlorite favorise l'introduction de groupements carboxyl de manière non spécifique, tandis que l'acide périodique oxyde uniquement les groupements hydroxyl du C₂ et C₃ en groupements aldéhyde, conduisant à l'amidon dialdéhyde qui contient plus de 97 % de carbonyl (Mc Guire et Mehlretter, 1971 ; Wurzburg, 1986).

La nature du substrat est un autre facteur qu'influence de façon importante l'oxydation. Kamiya et Niki (1978) considèrent que les polymères ramifiés sont plus susceptibles à l'oxydation. En revanche, Torneport *et al.* (1990) propose qu'au cours de l'oxydation de l'amidon de maïs par bromine, l'amylose soit plus facilement dégradé que l'amylopectine. En effet, les méthodes courants de séparation d'amylose et amylopectine constituent une difficulté pour évaluer une dégradation préférentielle.

Par ailleurs, les impuretés ou les autres constituants présents dans l'amidon pourraient intervenir de façon considérable sur les réactions d'oxydation. Les lipides peuvent jouer un rôle protecteur de l'amidon lors de l'oxydation ; ainsi l'absence de lipides conduit à un amidon plus susceptible à l'oxydation. Les amidons de pomme de terre sont plus susceptibles aux effets du sulfite et, donc à la dépolymérisation oxydo-reductrice, suivie, en ordre décroissant de susceptibilité, par les amidons de manioc, de riz, de blé et de maïs (Paterson *et al.*, 1994). Donc, l'oxydation préférentielle de l'amidon de pomme de terre ou de manioc (Paterson *et al.*, 1994) pourrait être due à l'absence des lipides de ces amidons.

L'oxydation conduit à une dépolymérisation de l'amidon (Torneport *et al.*, 1990 ; Shandera et Jackson, 1996 ; Valles-Pamies *et al.*, 1997). L'augmentation de la température de gélatinisation (Forssell, 1995), la réduction de la viscosité d'empois et l'augmentation de la solubilité (95°C) (Forssell, 1995; Valles-Pamies *et al.*, 1997; Sriburi *et al.*, 1999) sont les principales conséquences de l'oxydation sur les propriétés rhéologiques des amidons.

Les études sur les amidons oxydés concernent majoritairement les oxydations induites par l'addition d'agents chimiques. En revanche, les études sur des polymères synthétiques ont une approche plus large sur les différents produits d'oxydation. Généralement, l'oxydation des polymères entraîne d'abord la production des radicaux libres, laquelle peut être obtenue aussi par les processus thermiques, photochimiques, mécaniques ou les irradiations gamma. Les études concernant la photochimie des polymères ont commencé dans les années 60. L'objet principal était la dégradation des polymères synthétiques par la lumière, en visant la résistance

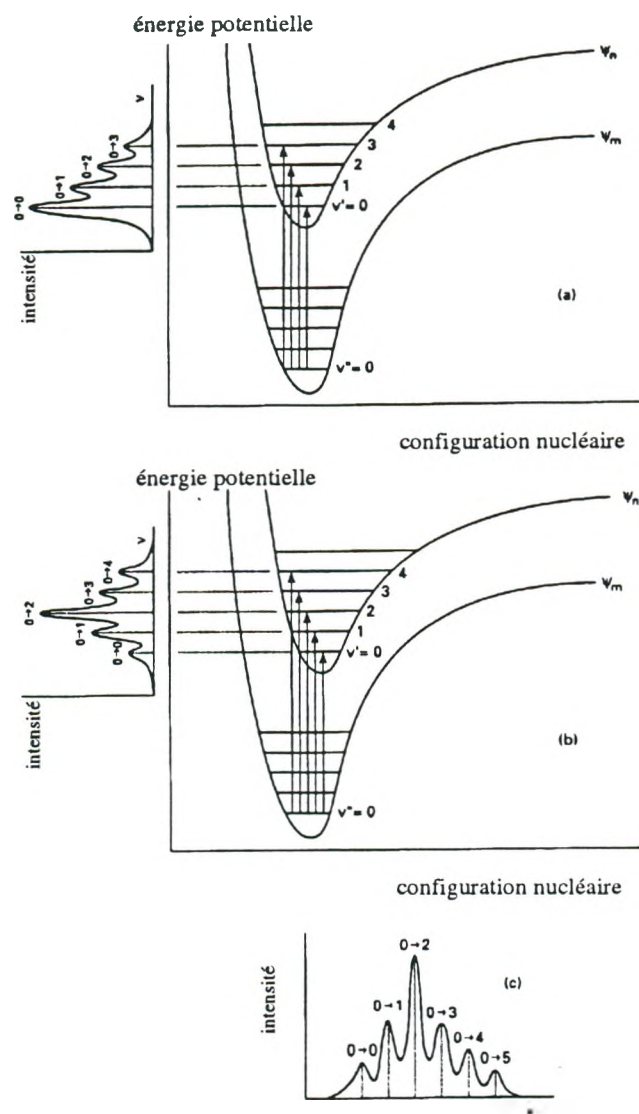


Figure III.2. Courbes d'énergie potentielle et niveaux d'énergie vibrationnelle en (a) absorption d'énergie d'un état fondamental et (b) émission d'énergie d'un état excité, avec ses respectifs spectres d'absorption et d'émission (c). (Gilbert et Baggot, 1991)

des matériaux ou la biodégradabilité des polymères (Kamiya et Niki, 1978). L'exposition UV de polymères entraîne, très souvent, l'oxydation suivie de la formation de fonctions carboxyl, carbonyl, peroxyde et hydroperoxyde. L'introduction de groupements carbonyl pour augmenter la sensibilité à la photodégradation des polymères synthétiques a d'ailleurs été proposée comme alternative pour la dégradation des résidus environnementaux (Schnabel et Kiwi, 1978). Généralement, la photoxydation des polymères provoque la rupture de la chaîne principale et favorise la production de composants volatils comme le CO_2 . Le changement des propriétés mécaniques et la décoloration sont les principales conséquences de la photoxydation de polymères; la grande partie des réactions photochimiques des polymères conduit à la formation des radicaux. Cependant, rares sont les études concernant à l'effet de la lumière sur les amidons.

Pour l'irradiation gamma, les études existantes sur des amidons irradiés sont plus nombreuses que celles consacrées aux amidons irradiés par lumière ou UV. L'irradiation gamma est employée pour augmenter la durée de conservation des aliments. L'élimination des insectes dans les grains, l'inhibition de germination des bulbes, la stérilisation et la réduction de la population microbienne font objet des principaux usages de l'irradiation gamma des aliments.

Les traitements photochimiques ne sont pas considérés comme des moyens classiques d'obtenir des amidons modifiés. Cependant, les irradiations UV et gamma des amidons entraînent des changements de leurs propriétés rhéologiques.

1. L'irradiation UV

1.1. L'absorption d'énergie UV

Pour qu'un processus photochimique ait lieu, l'absorption de la lumière est la première condition. Un état électronique d'une molécule est perturbé par les mouvements des électrons des atomes qui constituent cette molécule. Chaque état électronique comporte plusieurs niveaux vibrationnels d'énergie quantifiée, représentés par des lignes horizontales (Figure III.2.). De même, à chaque niveau vibrationnel correspondent plusieurs niveaux rotationnels également quantifiés. En l'absence de lumière, une molécule se trouve à l'état électronique le plus bas, ou état fondamental, auquel correspond une série d'état vibrationnels liés au mouvement des noyaux de la molécule. Selon le principe de Pauli, les électrons couplés doivent avoir des orbitales opposées, de manière que le spin total soit nul, cet état est nommé singulet. A l'état fondamental (S_0), généralement tous les électrons sont couplés et le spin total

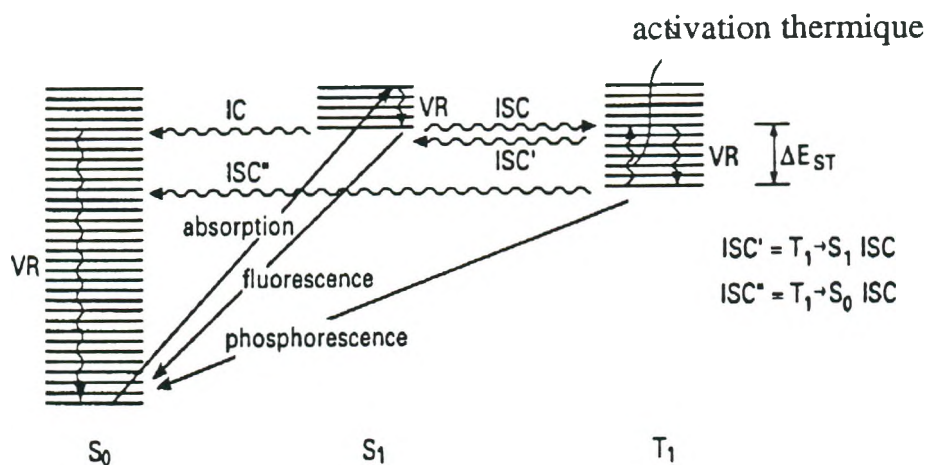


Figure III.3a. Le diagramme de Jablonski, montrent les différentes voies d'émission d'énergie d'un état excité (Gilbert et Baggot, 1991).

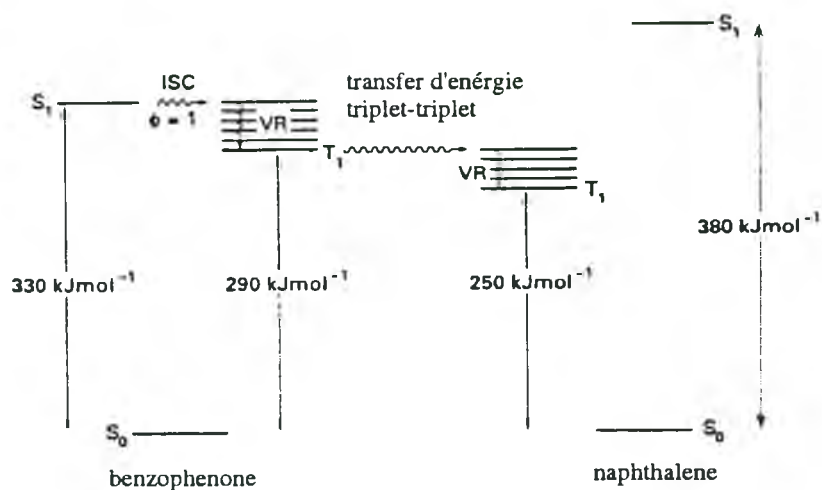


Figure III. 3b. Diagramme d'énergie d'un transfère triplet-triplet entre benzophenone et naphthalene (Gilbert et Baggot, 1991).

ISC = crossing intersystème (dissipation d'énergie se produit entre deux états de différentes configuration)

IC = conversion interne (dissipation d'énergie se produit entre deux états de même configuration)

VR = relaxation vibrationnelle (excès d'énergie dissipé par la collision entre molécules)

est nul. Après interaction du champ électro-magnétique des ondes lumineuses avec les électrons de la molécule, l'absorption d'un photon se traduit par une augmentation de l'énergie de la molécule et une distribution différente de la densité électronique: la molécule se trouve dans un état électronique excité. Son niveau d'énergie augmente en fonction de l'énergie du photon absorbé, selon :

$$E = h.\nu$$

$$E = \frac{h.c}{\lambda}$$

où h est la constant de Planck,

ν et λ correspondent à la fréquence et à la longueur d'onde du photon, respectivement,

c correspond à la vitesse de la lumière.

Avec l'absorption de la lumière, plusieurs niveaux vibrationnels de l'état excité sont atteints, avec des probabilités de transition différentes (Figure III.2.). Le principe de Franck-Condon permet de considérer que, pendant la transition électronique, qui est quasi instantanée (10^{-16} - 10^{-15} s) par rapport à la durée d'un état vibrationnel (10^{-13} s), les positions relatives et les énergies cinétiques des noyaux restent constantes: la transition électronique est dite verticale. Il en résulte des raies d'absorption de différentes intensités, la raie correspondant à la transition de Franck-Condon la plus probable étant la plus intense. L'ensemble des raies est rarement résolu en raison des interactions avec le milieu, ce qui conduit à une bande d'absorption large avec éventuellement une amorce de la structure fine. Celle-ci dépend de la forme de la courbe d'énergie potentielle de l'état excité et du décalage de son minimum par rapport à celui de la courbe d'énergie potentielle de S_0 .

1.1.1. Transitions électroniques

Après une excitation électronique, les électrons occupent une orbitale d'énergie supérieure : il y a des changements d'orbitale et du numéro quantique et le principe de Pauli n'est plus nécessairement respecté. Il existe donc, deux possibilités :

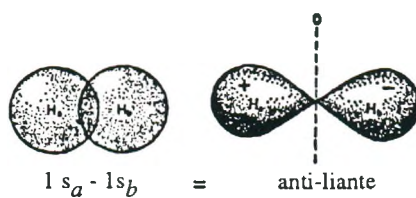
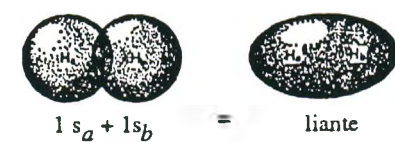


Figure III. 4a. Représentation schématique du nuage électronique de l'orbitale moléculaire liante (haut) et anti-liante (bas) de la molécule d'hydrogène.

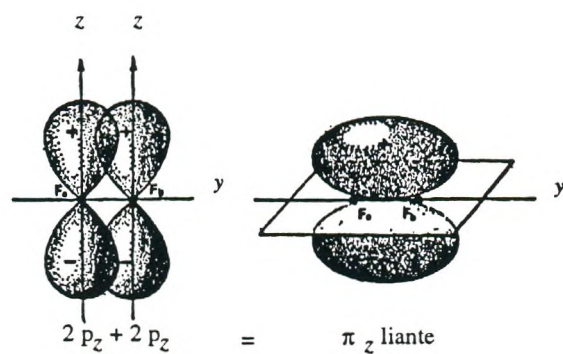
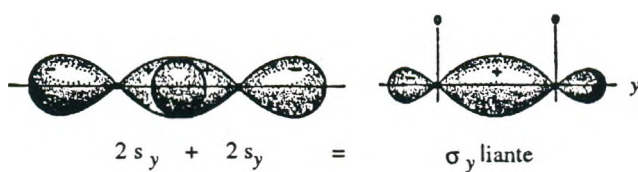
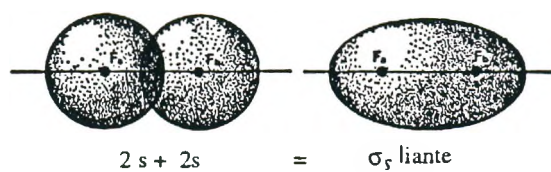


Figure III. 4b. Recouvrement des orbitales 2s et 2p (haut), 2p_y (centre) et 2p_z (bas) dans la molécule de fluor.

- (i) il y a un changement d'orbitale sans changement du spin total ($S_0 \rightarrow S_1$) ; l'état excité (S_1) est toujours un état singulet.
- (ii) le spin total n'est plus nul; les électrons appariés ont leurs spins parallèles. Cet état excité métastable est connu comme l'état triplet (T_1).

L'énergie acquise par une molécule électroniquement excitée peut être dissipée par des transitions non radioactives (conversion interne, thermique) ou transitions radioactives (luminescence). Les transitions non radioactives sont appelées " horizontales " et concernent une conversion d'état à l'autre à énergie constante. Pour les transitions radioactives, si la dissipation d'énergie se produit entre deux états de même configuration, par exemple entre ($S_1 \rightarrow S_0$), il y a lieu une fluorescence; sa durée de vie de est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-7} s. Si l'émission se produit entre deux états de configuration différents ($T_1 \rightarrow S_0$), la transition est appelé phosphorescence et résulte d'une relaxation vibrationnelle est très rapide, de l'ordre de la picoseconde (Figure III.3.).

Dans les liaison moléculaires, quand les électrons partagent les orbitales de basse énergie et ont des spins opposés, il ont une tendance à se concentrer dans la région comprise entre les noyaux atomiques et l'orbitale est définie comme *liante*. En contraste, quand les électrons sont dans l'état excité, ils ont une tendance à s'écarter de la région du noyau atomique, en décrivant une orbitale *anti-liante* (Figure III.4a.). La liaison covalente, ainsi obtenue par recouvrement d'orbitales atomiques, a une distribution de charge de symétrie cylindrique, conduisant à un recouvrement des orbitales atomiques qui se fera le long de l'axe joignant les atomes. L'orbitale moléculaire formée par ce recouvrement axial est une liaison type σ . Les orbitales perpendiculaires à l'axe des noyaux se recouvrent latéralement et forment des orbitales constituées des deux lobes disposés de part et d'autre du plan perpendiculaire à la direction z passant par les noyaux, résultent en des orbitales type π (Figure III.4b.). Les liaisons électroniques sont donc classées en liantes (σ , π) et non liantes (n). Pour beaucoup des molécules polyatomiques, il est possible considérer que les électrons restent essentiellement au voisinage des atomes qu'ils relient ; ces électrons forment des liaisons localisées qui peuvent être considérées comme des liaisons diatomiques obtenues par le recouvrement de deux des orbitales atomiques des deux atomes, indépendamment des autres (Figure III.5.). Il est ainsi formé, pour chaque liaison, une orbitale liante et une orbitale anti-liante. Cette théorie permet d'interpréter la formation des certaines molécules polyatomiques tridimensionnelles dont la géométrie est connue. Il est admis que la structure la plus stable de la molécule est obtenue lorsque le recouvrement entre les orbitales

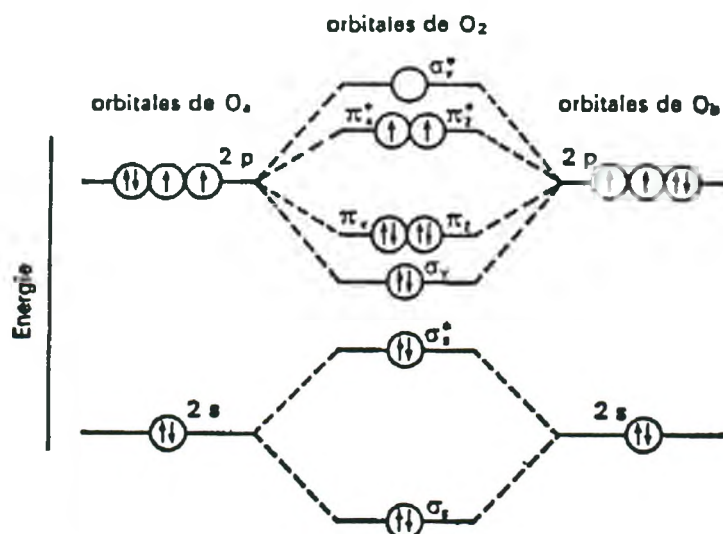


Figure III. 5. Orbitales moléculaires occupées dans la molécule d'oxygène.

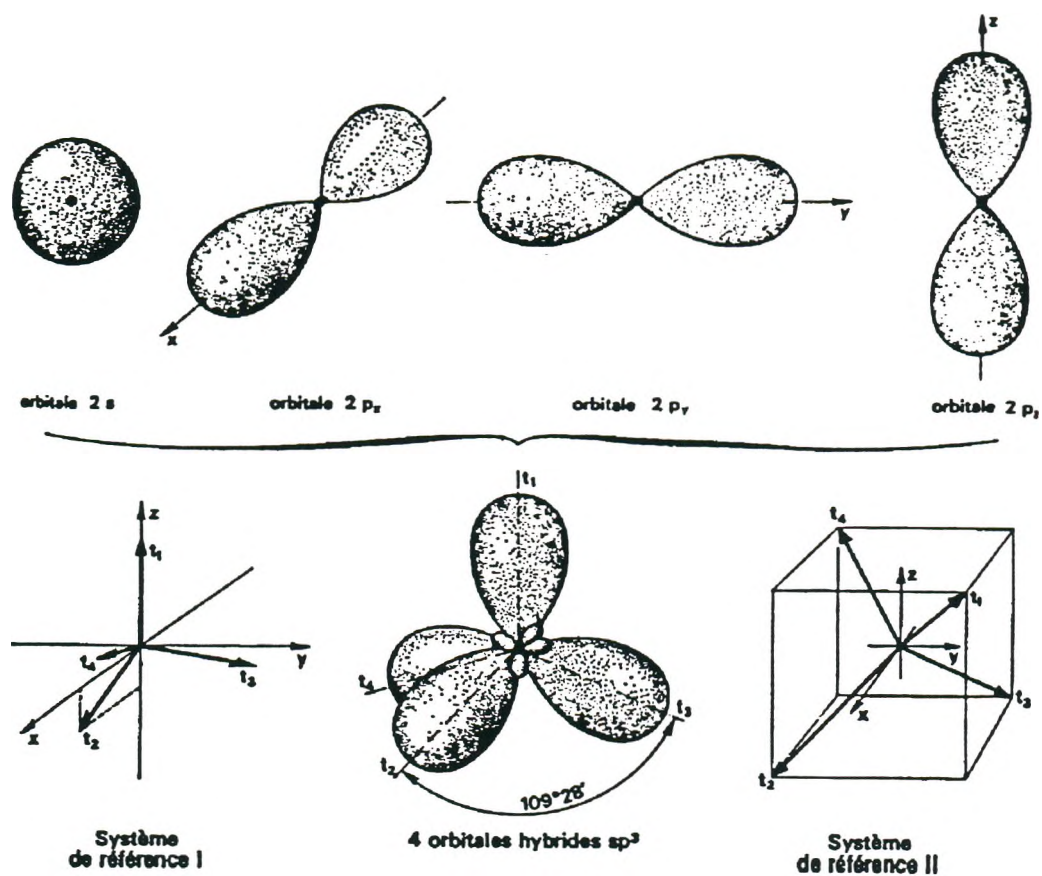


Figure III. 6. Hybridation tétragonale (sp^3) des orbitales atomiques du carbone.

atomiques, que forment les liaisons interatomiques, est le plus important. Dans beaucoup des molécules, les angles des liaisons sont voisins de 90° , $109^\circ 28'$, 120° et 180° , ce qui a conduit Pauling à représenter ces molécules par des liaisons localisées obtenues par transformation des orbitales atomiques, nommée l'hybridation des orbitales atomiques. L'atome de carbone, par exemple, possède 4 électrons de valence, d'où les angles des liaisons sont voisines des $109^\circ 28'$ (carbones saturés), de 120° (carbones éthyleniques) ou de 180° (carbones acétyleniques) (Figure III.6.).

Les principaux types de transitions électroniques sont $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se produit entre une orbitale π liante et une orbitale π^* anti-liante; c'est un type de transition caractéristiques des composés aromatiques carbonés. Une transition $n \rightarrow \pi^*$ se produit entre une orbitale n non liante et une orbitale π^* anti-liante; cette transition intervient dans des cétones et des amines aromatiques, dont les hétéroatomes (oxygène, azote) ont des paires d'électrons non liés (Figure III.7.). Les électrons π qui sont délocalisés et les électrons non liants n sont faciles à exciter, d'où leur importance dans la réactivité en photochimie organique. Par convention, les états excités singulet et triplet, qui sont créés par une transition électronique entre une orbitale π et une orbitale π^* , sont notés respectivement $^1(\pi, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$. De la même façon, les états excités créés par une transition électronique entre une orbitale n et une orbitale π^* , sont notés $^1(n, \pi^*)$ et $^3(n, \pi^*)$. La probabilité des transitions $S_0 \rightarrow S_1$, de type (n, π^*) est inférieure à celle des transitions $S_0 \rightarrow S_1$, du type (π, π^*) , en raison d'un mauvais recouvrement des orbitales n et π^* .

Un groupement fonctionnel, ou une partie d'une molécule, qui absorbe la lumière dans un domaine spectral spécifique UV ou visible, est appelé chromophore. En effet, la première condition nécessaire pour que la photodégradation ait lieu est l'absorption de la lumière (Schnabel et Kiwi, 1978). Le tableau III.2. illustre quelques chromophores. Il est certain que les impuretés présentes dans les amidons extraits sont susceptibles jouer un rôle de chromophore. Toutefois, le fait le plus étonnant est la capacité d'absorption reconnue à l'unité glycosyl. Phillips et Rickards (1969) ont observé la formation de formaldéhyde et d'acide formique après exposition de solutions de D-glucose à l'irradiation UV. Ces auteurs supposent l'existence d'un "chromophore acétal" sur le C_1 , lequel pourrait être impliqué dans l'initiation de la réaction de photodégradation. Le groupement carbonyle est plus photoréactif que les groupements carboxyl acide; le premier absorbe à $\lambda = 280-300$ nm tandis que le deuxième présente des longueurs d'onde d'absorption $\lambda = 200-220$ nm (Gilbert et Baggott, 1991).

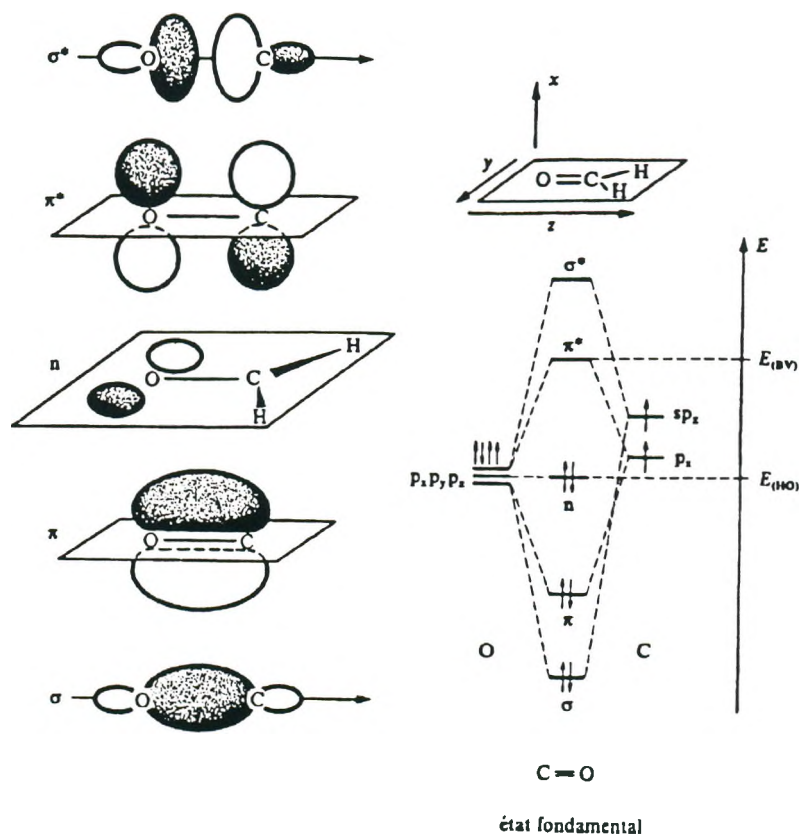


Figure III.7. Orbitales moléculaires du groupement carbonyle.

Table III.2. Propriétés d'absorption de quelques chromophores.

Chromophore	Transition	λ_{max} (nm) ^a	ϵ_{max} (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
C=C-C=O	$n \rightarrow \pi^*$	350	30
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	280	20
NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	270	20
C=C-C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2.10^5
C=C-C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2.10^5
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1.10^5
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 180	1.10^3
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 180	1.10^3

(a) valeur approchée

Gilbert et Baggett (1991)

Les liaisons saturées, comme C-C, C-H et O-H, présentent une absorption à $\lambda \leq 200$ nm, tandis que le groupement carbonyle et la liaison type C=C ont une absorption λ entre 200 et 300 nm. Mais généralement les polymères ne présentent pas une absorption à $\lambda \geq 300$ nm (Schnabel et Kiwi, 1978). Ainsi, il apparaît qu'un très faible nombre de polymères présentent des chromophores capables d'absorber la radiation solaire. Le fait que de nombreux polymères présentent une dégradation quand exposés à la lumière solaire est souvent associé à la présence de groupes carbonyle ou à des impuretés; le groupe carbonyle a un important rôle de chromophore (Schnabel et Kiwi, 1978).

1.1.2.Méthodes de détection des composantes luminescentes

La spectrométrie de luminescence, quelle qu'en soit la forme (fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence), est une méthode très spécifique et extrêmement sensible aussi bien pour déterminer la nature des états électroniques et des relations énergétiques et dynamiques entre états, que pour mesurer la concentration des molécules émettrices. La fluorescence est la forme la plus courante d'émission moléculaire. L'intensité de fluorescence est remarquablement sensible aux conditions expérimentales comme la concentration, la présence d'autres molécules, l'environnement ionique, le pH et la température; toutes ces variables ont une influence sur la stabilité des états électroniques excités (Gilbert et Baggott, 1991).

Les principales sources utilisées en luminescence sont, soit des lampes de vapeur de mercure, qui fournissent un spectre de raies, soit des lampes à xénon, qui présentent l'avantage de posséder un spectre d'émission continu. Après l'irradiation, un deuxième monochromateur couplé à un détecteur analyse la composition de la luminescence émise par l'échantillon. Le détecteur comporte un système photomultiplicateur, qui fait la conversion de l'effet photoélectrique des photons en impulsions électriques (Figure III.8.). Le spectre de fluorescence est mesuré à la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon.

Dans la spectrofluorimétrie, l'irradiation UV/Vis transmis par la source passe par un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde d'excitation à laquelle l'échantillon va être soumis.

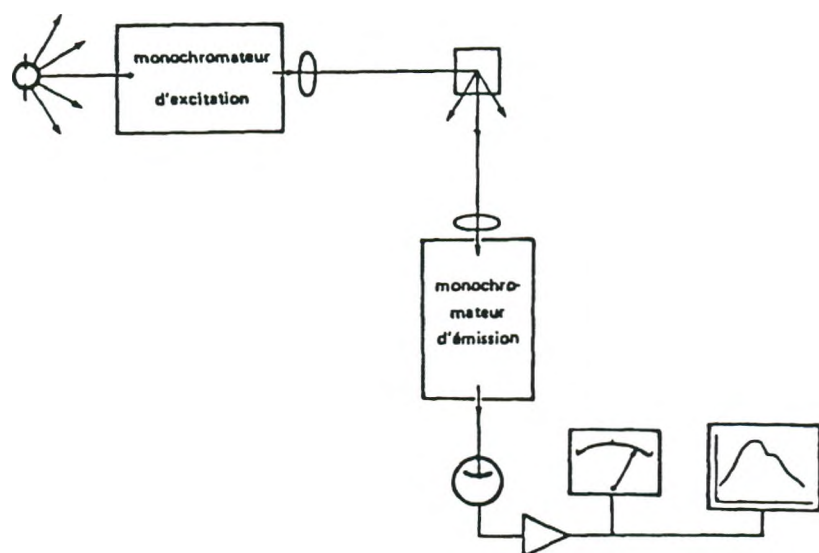


Figure III.8. Schéma d'un spectrofluorimètre de luminescence.

1.2. Photodégradation de l'amidon

Les premières études sur la photodégradation de l'amidon ont été réalisées en 1911-1912 (Massol, 1911, Bielecki et Wurmser, 1912). Ces études ont mis en évidence la formation de dextrines dans les dispersions aqueuses d'amidon exposées aux lampes de vapeur de mercure.

Les rares études sur la photodégradation des amidons sont souvent associés à la présence des photosensibilisateurs. La présence de photosensibilisateurs (solutions à 10% de sel), comme ZnO, FeNO₃, UNO₃ (Palit et Dhar, 1930), MgO, ZnO et TiO₂ (Gholap *et al.*, 1993), pendant l'irradiation à 337 nm et 360 nm, induit une augmentation des sucres réducteurs et de la solubilité de l'amidon (Peat *et al.*, 1948 ; Gholap *et al.*, 1993 ; Tomasick et Zaranyika, 1995). En revanche, les photosensibilisateurs ne sont pas indispensables pour que la photodégradation des amidons irradiés à $\lambda < 366$ nm ait lieu (Peat *et al.*, 1948). Ce fait a été confirmé par Merlin et Fouassier (1981), qui ont observé la formation de radicaux libres dans les échantillons d'amidon de pomme de terre irradié à 360 nm en présence aussi bien qu'en l'absence des photosensibilisateurs (10% des solutions des dérivés de benzophenone et deoxibenzoïne).

La photodégradation des solutions aqueuses d'amylose en présence d'air conduit à la formation de CO₂, de formaldéhyde et d'acide formique, lequel contribue aussi à la diminution du pH de la solution irradiée (Peat *et al.*, 1948). La photodégradation de l'amylose (Peat *et al.*, 1948) et de l'amidon (Merlin et Fouassier, 1981) serait liée à un mécanisme oxydatif car elle est beaucoup plus effective en présence de l'air qu'en présence d'azote. En absence d'oxygène, les premières étapes de la réaction seraient la rupture de la liaison glucosidique et la réaction d'arrachement de l'hydrogène des groupements hydroxyl. En revanche, la présence d'oxygène conduirait à la formation de groupements de hydroperoxydes instables (avec une énergie de liaison de l'ordre de 175.9 kJ/mol) qui conduiraient à la formation des radicaux hydroxyl (Merlin et Fouassier, 1981).

Un mécanisme de photodégradation de l'amylose (Figure III.9.) a été proposé par Peat *et al.*, (1948), où, dans la première étape il y aurait lieu à une oxydation similaire à celle provoqué par le périodate, i.e., la rupture de la liaison C₂-C₃, suivie de la formation de formaldéhyde et d'acide formique. La dernière étape consisterait en la dégradation des acides formique et formaldéhyde en CO₂ (Tomasick et Zaranyika, 1995). En revanche, Merlin et

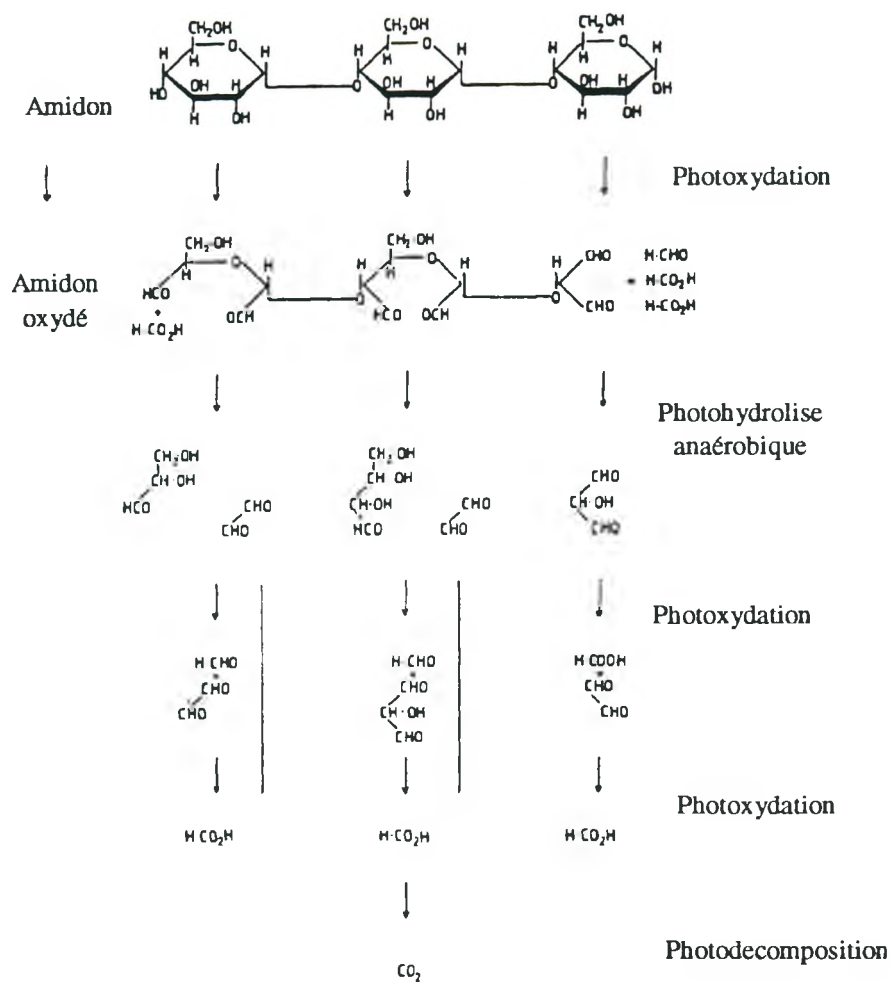


Figure III.9. Système réactionnel de la photodégradation de l'amylose (d'après Peat *et al.*, 1948).

Fouassier (1981) proposent que la photodégradation des amidons entraînerait essentiellement la rupture de la liaison C₁-C₄ ou des liaisons C-H.

Pour la photodégradation préférentielle des macromolécules de l'amidon, les études sont presque inexistantes. Gholap *et al.* (1993) ont observé que l'irradiation (à 337 nm en présence des photosensibilisateurs sous azote) conduit une solubilisation plus importante de l'amidon de manioc que celui de maïs. Selon Merlin et Fouassier (1981), la photodégradation induit le raccourcissement de l'amylose et la déramification de l'amylopectine, mais ces auteurs n'ont pas réalisé des expériences conclusives sur la photodégradation de l'amylose et de l'amylopectine. En observant les taux de conversion de glucose après la photodégradation, Whelan et Peat (1950) ont proposé que la photodégradation des amidons en l'absence des photosensibilisateurs favorise la dépolymérisation de l'amylopectine, tandis qu'en présence des photosensibilisateurs l'amylose est davantage hydrolysé (Tomasick et Zaranyika, 1995) (Figure III.10.).

1.2.1.L'effet de la photodégradation sur les caractéristiques structurales et physico-chimiques de l'amidon

L'hydrolyse de l'amidon par photodégradation est mise en évidence, par la diminution de la viscosité intrinsèque (Phillips et Rickards, 1969 ; Tomasick et Zaranyika, 1995). Fiedorowicz *et al.* (1999) ont irradié une suspension d'amidon de maïs avec une lampe de vapeur de mercure ($\lambda \geq 250$ nm) sous azote et sous air. Les résultats obtenues par l'analyse de Chromatographie d'Exclusion Stérique Haut Performance (HPSEC) couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (MALLS) suggèrent une dépolymérisation de l'amylose et de l'amylopectine après l'irradiation sous azote, avec une réduction \bar{M}_w de 41.10^6 g/mol à $7,1.10^6$ g/mol après 25 h d'irradiation. En revanche, l'irradiation sous air a conduit à une augmentation de \bar{M}_w de l'amylopectine en fonction du temps d'irradiation, mais les valeurs obtenues, entre $50,0.10^6$ g/mol et $63,1.10^6$ g/mol, pour les échantillons irradiés après 5 et 15 h, respectivement ne sont pas significativement différentes. De même, une réduction d'enthalpie a été observée pour les échantillons irradiés sous azote (de 16,8 J/g à 14,8 J/g après 10 h d'irradiation), mais les échantillons irradiés sous air pendant 5 et 15 h ont présenté une augmentation des valeurs d'enthalpie de 11,4 J/g à 16,8 J/g, respectivement (Fiedorowicz *et al.*, 1999). Ces auteurs proposent une dépolymérisation de l'amidon par l'irradiation UV

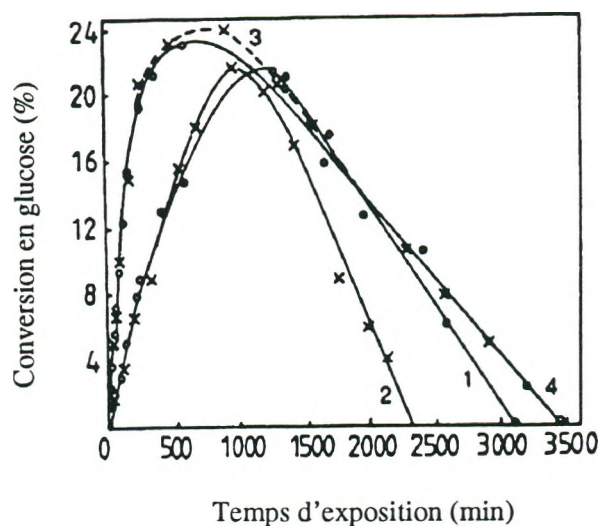


Figure III.10. Photodégradation de l'amylose (o) et de l'amylopectine (x), dans l'absence (1 et 2) et la présence de photosensibilisateurs (3 et 4). (Tomasick et Zaranyika, 1995)

Tableau III.3. Viscosité maximal des amidons irradiés par rayonnement UV.

Conditions du traitement	Viscosité maximale		Référence
	Avant traitement	Après traitement	
Fécule de manioc traité à l'acide lactique (2% ms) et exposé à 254 nm pour 6 h	670 UB (1)	260 UB (1)	Nunes, (1994)
Fécule de manioc fermenté et irradié 254 nm pour 16 j	300 UB (1)	210 UB (1)	Brabet (1994)
Amidon de maïs irradié avec lampe vapeur de mercure (> 250 nm) pour 15 h sous air	90 RVU (2)	65 RVU (2)	Fiedorowicz <i>et al.</i> (1999)

(1) Viscoamylogramme Brabender (Unité Brabender)

(2) Rapid Visco Analyser (Unité Rapid Visco)

sous azote et une dégradation oxydative suivi d'une réticulation au cours du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés sous air.

Du point de vue des propriétés rhéologiques, la diminution de la viscosité d'empesage (Tableau III.3.) est la principale conséquence de l'irradiation UV sous air (Nunes, 1994; Brabet, 1994 ; Fiedorowicz *et al.*, 1999).

2. L'irradiation gamma

2.1. Mécanisme d'action de l'irradiation gamma

L'irradiation gamma, au contraire de l'irradiation UV, ne nécessite pas la présence de chromophores pour que son absorption soit mise en place. L'énergie de l'irradiation gamma (1,17 kGy équivaut 1,33 MeV) est suffisante pour créer l'excitation électronique sans besoin d'un système d'absorption spécifique à une longueur d'onde. En revanche, l'irradiation gamma entraîne aussi la formation des molécules ionisées en arrachant des électrons de la couche électronique périphérique des atomes. Comme dans les irradiations UV, les atomes excités évoluent rapidement, soit par capture d'un électron et retour à l'état fondamental, soit par rupture d'une liaison covalente et formation de radicaux libres très réactifs, donnant naissance aux produits de radiolyse (Figure III.11a et b).

2.1.1. Méthodes de détection des radicaux libres

Les principales méthodes employées pour détecter les radicaux libres sont la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la thermoluminescence.

La RPE permet d'observer les propriétés magnétiques des électrons non appariés. Comme dans la spectrométrie d'absorption, la RPE se compose d'une source d'irradiation et d'un système de détection (Wertz et Bolton, 1972). La source d'irradiation, le klystron, consiste en un tube sous vide qui émet une radiation monochromatique. L'échantillon est placé dans une cavité soumise à un champ électromagnétique, lequel présente un balayage d'intensité (Figure III.12.). Le spectre RPE résulte de l'absorption de l'énergie qui intervient dans les conditions de résonance. La RPE s'applique aux atomes ou molécules ayant un ou plusieurs électrons non appariés. Un électron de charge q et masse m , avec une vitesse de rotation v en un rayon r , est associé à un courant i dans un champ magnétique de moment magnétique (μ_e), lequel est défini par :

$$\mu_e = \frac{q}{c} \cdot \frac{v \pi r^2}{2 \pi r}$$

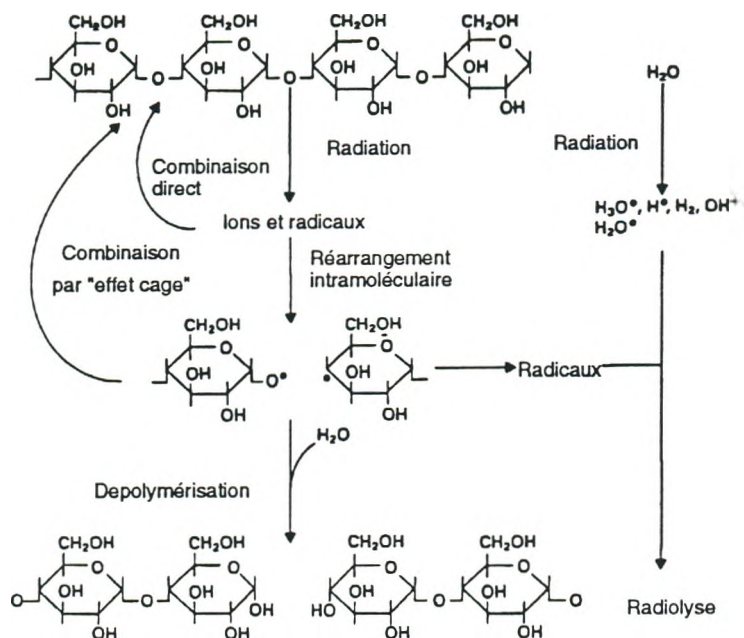
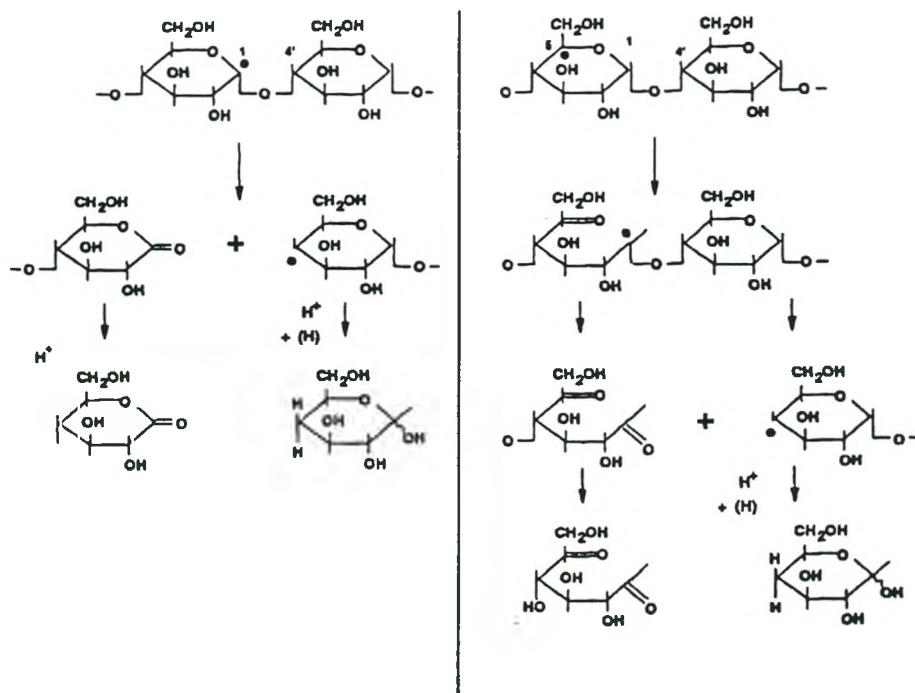


Figure III. 11 a. Mécanisme de dégradation des amidons irradiés par gamma (Colonna *et al.*, 1987).



• Radicaux libres

Figure III.11 b. Formation des radicaux libres des amidons irradiés par gamma (Sokhey et Hanna, 1993)

$$\mu.e = \frac{q}{2.m.c} . m.r.v = \left(\frac{q}{2.m.c} \right) \times \rho = \gamma . \rho$$

où la constante $\gamma = q/2mc$ est dénommée ratio gyromagnétique,
 ρ est la magnitude du momentum angulaire de la particule.

En considérant que la charge q est équivalente à la charge d'un électron e , le facteur $e/2mc$ transforme le momentum angulaire en moment magnétique ; d'où $\gamma = ge/2mc$, où g est le facteur de Landé. Pour un électron, le ratio des constantes est représenté par $\beta = 9.2741.10^{-21}$ erg.gauss⁻¹, dénommé magnéton de Bohr.

L'équation peut être simplifiée en :

$$\mu.e = -g.\beta.S$$

où S est le moment angulaire, qui soumis à un champ magnétique extérieur H , s'oriente de façon parallèle ou antiparallèle à ce champ.

L'énergie des moments magnétiques est exprimée par :

$$E = -\mu.H$$

La combinaison des équations conduit à :

$$E = g.\beta.H.S$$

S ayant pour valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, d'où la distance énergétique entre deux états est donné par :

$$\Delta E = g.\beta.H = h.v$$

où h = constante de Planck et le facteur g est obtenu par :

$$g = \frac{h.v}{\beta.H}$$

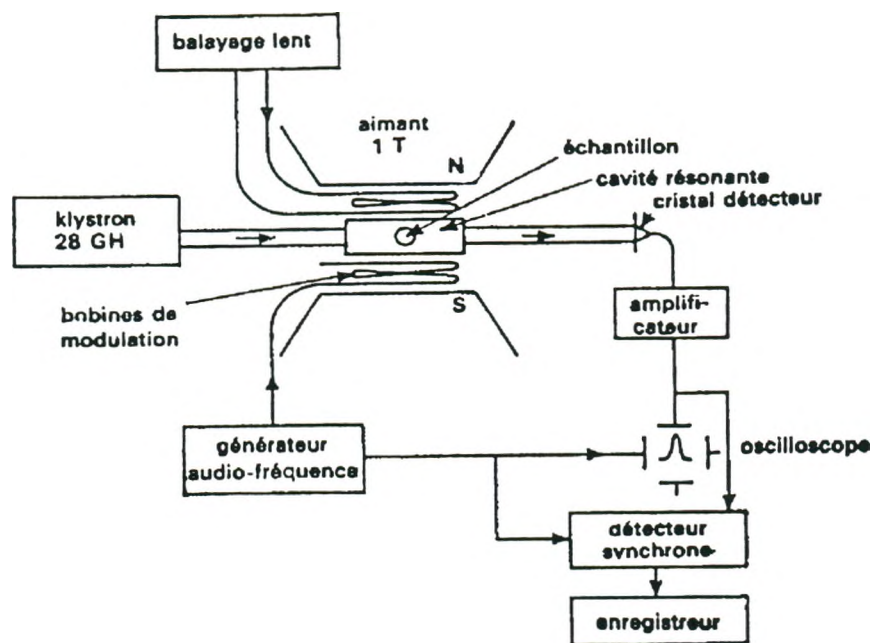


Figure III.12. Schéma de principe d'un spectromètre de résonance électronique.

La présence de radicaux libres a été mise en évidence dans les amidons présents dans des grains de blé, d'orge, de maïs (Raffi *et al.*, 1987) et de haricot (Rayas-Duarte et Rupnow, 1993) soumis à l'irradiation gamma. En fonction de l'amplitude du signal de RPE, les amidons irradiés par rayonnement gamma présentent des courbes dans les spectres de RPE type AA' et BB' (Figure III.13.), avec une disparition plus rapide du signal AA' au cours du temps de stockage, aboutissant à un spectre final type BB'. Le signal BB' concerne les radicaux libres $RO\cdot_2$ qui dérivent de l'action de l'oxygène sur des liaisons rompues des oligomères de glucose (Raffi et Agnel, 1983).

L'origine botanique de l'amidon peut influencer sur la formation des peroxydes après l'irradiation; la variation de la quantité de peroxyde d'hydrogène formé par l'irradiation dans les différents amidons peut être attribuée à la structure et l'organisation des molécules d'amidon et aussi au rapport amylose/amylopectine (Raffi *et al.*, 1981b).

2.2. Effet de l'irradiation gamma sur les caractéristiques structurales et rhéologiques de l'amidon

2.2.1. Structure granulaire et cristalline

Des endommagements et des fissures ont été observés à la surface des grains d'amidons irradiés à 20 kGy ; de légers endommagements du grain apparaissent à partir de doses de 2,5 kGy. En revanche, la croix de Malte est toujours observée après l'irradiation ; les diffractogrammes de rayons-X montrent que la structure cristalline n'a pas changé (Rayas-Duarte et Rupnow, 1993). L'augmentation de la solubilité de l'amidon est aussi une conséquence de l'irradiation (Roushdi *et al.*, 1983; Sabularse *et al.*, 1992; Rayas-Duarte et Rupnow, 1993; Farag Zaied *et al.*, 1996).

2.2.2. Structure moléculaire

La dépolymérisation est le principal effet de l'irradiation gamma sur les amidons. L'augmentation des teneurs en sucres réducteurs est souvent considéré comme une des principales conséquences de l'irradiation gamma (Michel *et al.*, 1980; Raffi *et al.*, 1981c; Sokhey et Hanna, 1993 ; Rayas-Duarte et Rupnow, 1994; Rao *et al.*, 1978; Farag Zaied *et al.*, 1996). Le degré de dépolymérisation et la concentration des produits solubles dans l'eau des échantillons irradiés peuvent être calculés par rapport à la dose d'irradiation et les caractéristiques de l'amidon (Raffi *et al.*, 1980). Michel *et al.* (1980) proposent une corrélation linéaire entre l'inverse de la viscosité intrinsèque et la dose d'irradiation. Dans le cas d'une hydrolyse acide combinée à l'irradiation gamma, l'inverse de la viscosité intrinsèque

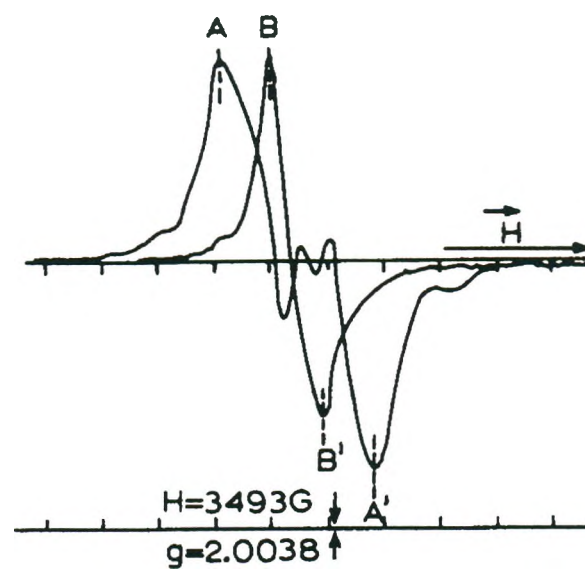


Figure III.13. Spectre RPE d'amidon irradié (20 kGy). Courbe AA', courbe initiale; courbe BB', courbe après 95 jours de stockage (Raffi et Agnel, 1983).

de l'amidon varie de façon linéaire avec la dose d'irradiation, le temps d'hydrolyse et la quantité de protons (Michel *et al.*, 1980).

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta^0} + K_1 \cdot I + K_2 \cdot t$$

où ; η est la viscosité intrinsèque,
 K_1 et K_2 sont les constantes d'hydrolyse relatives à dépolymérisation promue par l'irradiation et l'acidification, respectivement,
 I correspond à la dose d'irradiation,
 t est le temps d'hydrolyse.

D'où, il dérive le modèle proposé par Michel *et al.* (1980):

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP^0} + a + \chi \cdot H^+ \cdot t$$

où, DP est la moyenne du degré de polymérisation moléculaire,
 a est la probabilité de rupture des liaisons de glucose, proportionnel à la dose d'irradiation,
 χ est la probabilité de rupture des liaisons de glucose par unité de temps pendant l'acidification,
 H^+ est l'activité protonique.

L'étude sur la dégradation préférentielle des fractions de l'amidon par irradiation gamma demeure controversée en raison de l'imprécision des méthodes existantes. La dépolymérisation a été aussi observée par la chromatographie d'exclusion stérique. Rayas-Duarte et Rupnow (1993) ont observé une réduction du pic correspondant à l'amylopectine et une augmentation du pic correspondant à l'amylose après l'irradiation à 20 kGy de l'amidon de haricot. Roushdi *et al.* (1983), en utilisant la colorimétrie par iode, ont également rapporté l'augmentation du pourcentage de l'amylose et la réduction de l'amylopectine après l'irradiation. En revanche, Sabulase *et al.* (1992) n'ont pas observé de différence de teneurs d'amylose après l'irradiation des grains de riz à 3.0 kGy

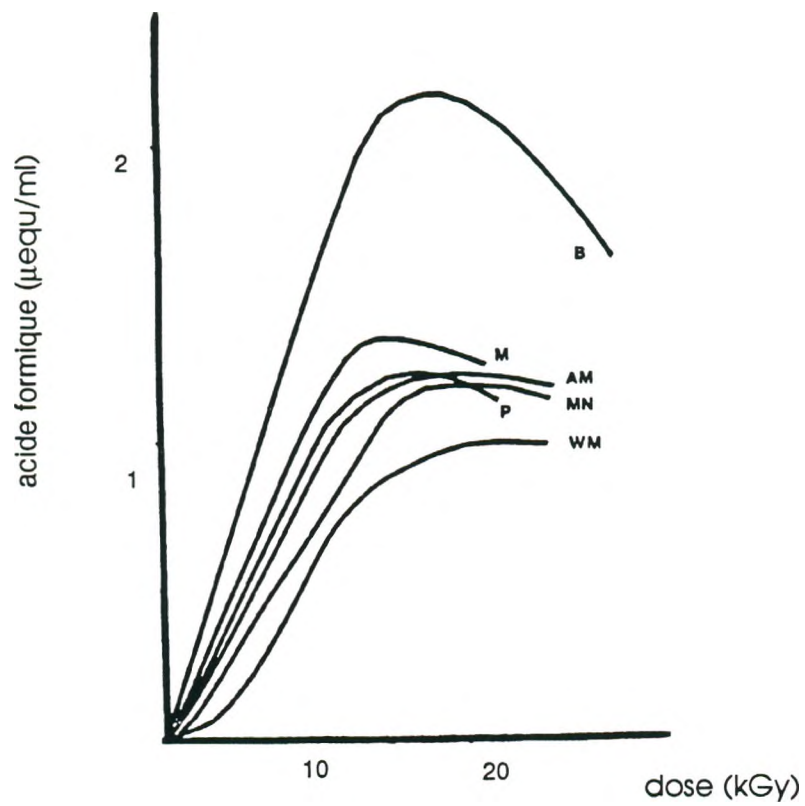


Figure III.14. Quantité d'acide formique produit en amidon de maïs (MN), amylo maïs (AM), maïs cireux (WM), manioc (M), riz (R), pomme de terre (P), haricot (H) et amidon provenant du pain (B) en fonction de la dose d'irradiation gamma (Raffi *et al.*, 1981d).

2.2.3. Formation des produits secondaires

Les produits résultant de la dégradation de l'amidon par l'irradiation gamma sont les groupements carbonyle, malonaldehyde, formaldéhyde (Rao *et al.*, 1978; Raffi *et al.*, 1981a) et l'acide formique (Raffi *et al.*, 1981d). La quantité de ces composants (Raffi *et al.*, 1981d), ainsi que l'acidité totale, augmentent de façon linéaire avec la dose d'irradiation gamma (Raffi *et al.*, 1981d ; Rayas-Duarte et Rupnow, 1994) (Figure III.14). L'irradiation gamma de l'amidon produit aussi des composants volatils comme l'acétaldéhyde, l'hexanone et le butanol, et des traces de isobutiraldehydes, butyraldehydes et valéraldéhydes; la quantité de ces produits est proportionnelle à la dose d'irradiation (Rao *et al.*, 1978). En revanche, en présence de polymères synthétiques, comme le polyacrylamide ou le polystyrène (Hofreiter *et al.*, 1977), l'irradiation gamma peut provoquer des réticulations de l'amidon, conduisant à la formation des polymères greffés (Hofreiter *et al.*, 1977) ou des copolymères des amidons (Fanta *et al.*, 1977).

2.2.4. Comportement thermique en excès d'eau

Rayas-Duarte et Rupnow (1993) ont observé une augmentation de l'enthalpie de gélatinisation selon la dose d'irradiation, une augmentation de la température de gélatinisation après l'irradiation à 20 kGy. L'augmentation de la température de gélatinisation a été attribuée à une restructuration de la phase cristalline de l'amidon (Rayas-Duarte et Rupnow, 1993).

2.2.5. Propriétés rhéologiques

L'irradiation gamma modifie également les propriétés rhéologiques de l'amidon (Sokhey et Hanna, 1993). La diminution de la viscosité de l'empois est une des conséquences les plus importantes de l'irradiation gamma sur les amidons (Michel *et al.*, 1980; Raffi *et al.*, 1981c; Roushdi *et al.*, 1983). L'irradiation à 2.0 kGy des grains de riz conduit à une réduction de la viscosité maximale de 495 UB à 270 UB et également à une diminution de la tendance à la rétrogradation (Sabularse *et al.*, 1992).

Des études sur l'effet de l'irradiation gamma des farines sur les propriétés du pain ont été réalisées. L'amidon de blé irradié à 2 kGy présente une augmentation du pouvoir d'expansion (de 3,0 à 3,8 cm³.g⁻¹); cependant l'irradiation à 10 kGy entraîne une réduction du pouvoir d'expansion (de 3,0 à 2,7 cm³.g⁻¹) (Rao *et al.*, 1978). Une réduction de la qualité organoleptique des pains élaborés avec de l'amidon irradié a été notée (Rao *et al.*, 1978 ; Farag Zaied *et al.*, 1996), ce qui est attribué aux composantes secondaires formés par l'irradiation.

Des faits expérimentaux montrent la dégradation des amidons par les UV. La grande partie des travaux concernant l'aspect photochimique de la photodégradation des amidons sont anciens, tandis que les rares travaux récents sur la photochimie des amidons abordent seulement les effets de l'irradiation UV sur les propriétés rhéologiques. Cependant, l'aspect photochimique, en particulier l'absorption UV par les amidons, n'a pas été étudié en relation avec les changements structuraux et/ou comportementaux.

En outre, Peat et al. (1948) ont proposé que la photodégradation des amidons soit un mécanisme fondé sur une dépolymérisation oxydative. D'une part, l'oxydation des polymères entraîne la production des radicaux libres et les radicaux libres sont observés dans les amidons irradiés par gamma. D'un autre part, les amidons irradiés ou provenant de grains des céréales irradiés par gamma sont dépolymérisés et présentent une réduction de viscosité de l'empois et une augmentation du pouvoir d'expansion. En tenant compte que les principes d'absorption et les mécanismes d'action et d'absorption des rayonnements gamma ne sont pas les mêmes que ceux observés par les rayonnements UV, l'étude parallèle de l'effet de l'irradiation gamma et UV sur les amidons pourrait aider, d'une part, à élucider la nature de la photodégradation UV des amidons, et d'autre part à établir un lien entre la photodégradation et la capacité d'expansion.

L'hypothèse que l'expansion du Polvilho azedo soit une conséquence d'une dépolymérisation provoquée par la fermentation et le séchage solaire repose sur un mécanisme de photodégradation, induit par l'effet de l'irradiation UV/visible combiné aussi à l'action des acides organiques produit pendant la fermentation. Sur le plan de l'absorption de lumière, cette hypothèse nécessite la présence de composants naturels dans la fécule de manioc, qui joueraient un rôle de chromophore pendant le séchage solaire. Les méthodes comme la spectrofluorimétrie pourraient fournir des informations importantes sur l'absorption potentielle d'énergie lumineuse par les amidons, notamment en s'attachant à la mise en évidence de la présence de chromophores.

IV. LES MOUSSES SOLIDES

En phase condensée, un polymère conduit souvent à un milieu continu macroscopiquement homogène et déformable, en particulier, à l'état fondu, lorsque l'action d'une contrainte le conduit à s'écouler et ainsi subir des grandes transformations. A partir d'un polymère fondu à faible teneur en eau, l'obtention d'une texture alvéolaire repose sur le phénomène global de l'expansion, avec un gain de volume qui reflète la création d'une structure poreuse, alvéolaire et légère. Les mousses solides, caractérisés par la coexistence d'une phase continue du polymère et d'une phase de gaz, continue ou non, sont des matériaux donc la masse volumique apparente est sensiblement inférieure à celle du matériau solide ou fondu. L'amidon, en raison des ses températures de T_g et T_f inférieures à sa température de dégradation, présente un comportement thermoplastique qui permet, après refroidissement (au dessous des températures de T_g et T_f) de la phase fondue, de figer une structure alvéolaire rigide et former une mousse solide. Bien que l'expansion résultant de la cuisson ou de la cuisson-extrusion ait des mécanismes différents, les céréales soufflées ou extrudées, les pains céréaliers et le pain de Polvilho azedo peuvent être considérés comme mousse solides obtenues à partir de l'amidon.

1. Mécanisme de formation et croissance des bulles

Le développement d'une structure alvéolaire ouverte qui entraîne l'expansion est mesurée par la diminution de la masse volumique. L'expansion peut être due à la vaporisation d'eau et aussi à la formation d'autres gaz (CO_2 , NH_3), comme dans la fermentation ou dans la décomposition des agents levants. Son importance est souvent évaluée par le rapport des volumes spécifiques du matériau alvéolaire (v_a) sur celui de la matrice (v_m) :

$$VEI = \frac{v_a}{v_m} = \frac{\rho_m}{\rho_a}$$

où VEI est le indice d'expansion volumique,

ρ_m et ρ_a sont les masses volumiques de la matrice et celle apparente, respectivement.

Les indices d'expansion volumique (VEI) définis par cet relation peuvent varier de 2 pour les biscuits à des valeurs supérieures à 10 pour des pains et extrudés et 100 pour les

polymères synthétiques. Les valeurs de ρ_a sont généralement mesurées par immersion du matériau dans des solides pulvérulents dont les particules présentent une densité spécifique plus faible.

Différents événements chronologiques concernent l'expansion: nucléation, croissance de bulle et production de gaz, coalescence avant rétractation, effondrement, fixation de la structure (Park *et al.*, 1998). Peu d'informations sont disponibles concernant la nucléation; il est toutefois admis que celle-ci est liée à la présence initial d'air dans le matériau ou à l'incorporation ou injection de gaz lors de l'étape d'obtention d'un milieu continu macroscopiquement homogène et déformable (Ferdinand *et al.*, 1990). Toute hétérogénéité du milieu fournit un point de départ à la croissance de bulles, tout comme l'instabilité thermodynamique.

La croissance d'une bulle au sein de la matrice viscoélastique, matérialise la différence entre le gonflement, lié à des déformations élastiques, et l'expansion. En considérant l'amidon entièrement en phase fondue, une approche simplifiée du modèle de la croissance des bulles de Amon et Denson (1984) a été proposée Kokini *et al.* (1992) pour faire la mise en évidence d'une corrélation entre expansion volumique et pression d'une bulle considérée isolée dans un milieu fondu;

$$\left(\frac{1}{R}\right)\left(\frac{dR}{dt}\right) = \left(\frac{V + R^3}{4\eta V}\right)\Delta P$$

où R correspond au rayon d'une bulle,

V est le volume de la bulle,

η est la viscosité du fluide

ΔP correspond au gradient de pression entre la pression atmosphérique et la pression à l'intérieur des bulles.

En supposant que la nucléation des bulles soit hétérogène, que la variation de la masse volumique et l'influence de la tension superficielle soient négligeables, l'expansion volumique peut être réduite à la fonction de $\Delta P/\eta$ (Kokini *et al.*, 1992). La force motrice d'expansion des extrudés serait aussi gouvernée par le gradient de pression entre la pression de vapeur de l'eau et la pression atmosphérique.

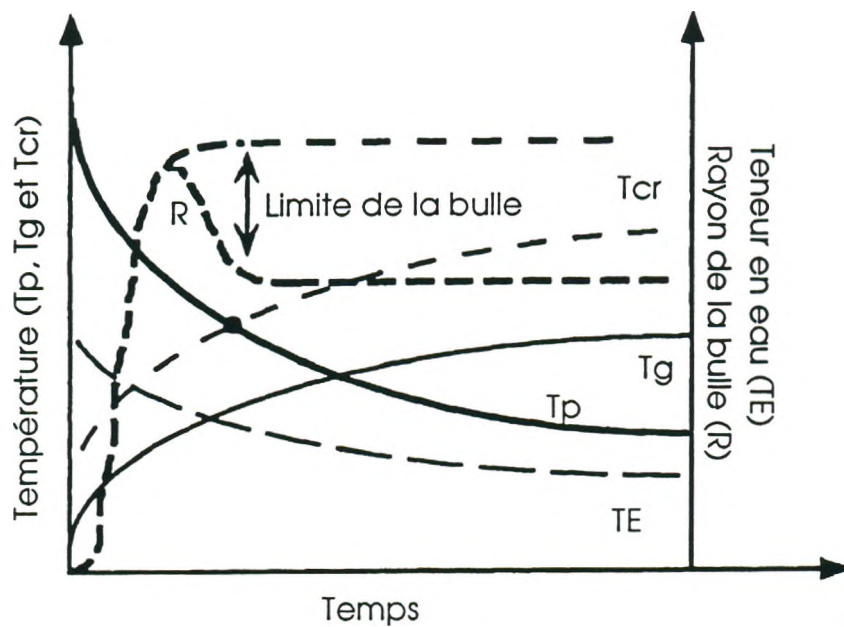


Figure IV.1. Evolution de la température, l'humidité, la taille des bulles et de la transition vitreuse d'un matériau amylicé expansé par extrusion (d'après Lourdin et al., 1998). Tcr : température critique (développement de la bulle), Tg : température de transition vitreuse, Tp : température du produit, TE : teneur en eau, R : rayon de la bulle. La texture est figée après refroidissement à une température inférieure à Tcr \sim Tg + 30°C.

Les propriétés rhéologiques du matériau fondu interviennent de façon décisive dans son expansion. Cependant, les méthodes rhéologiques rigoureusement adaptées à l'évaluation des propriétés mécaniques de la pâte et de leur rôle sur l'expansion ne sont pas encore établies. La plupart des méthodes utilisées pour estimer ou mesurer l'expansion négligent les étapes de coalescence des bulles et de la rupture des parois alvéolaires.

En reprenant l'équation proposée par Kokini *et al.* (1992), les paramètres rhéologiques, comme la viscosité du matériau, on peut évaluer le volume d'expansion (Kokini *et al.*, 1992 ; Della Valle *et al.*, 1997).

Dans la texture des mousses solides, la microscopie électronique à balayage (Shimiya et Nakamura, 1997) associée à l'analyse des images, ainsi que l'étude des milieux poreux par l'insertion des liquides ou des gaz sous pression, ont beaucoup contribué dans la détermination de la taille des alvéoles et de leur distribution. Ces méthodes sont limitées à des mousses solides constitués de alvéoles de distribution et taille relativement homogènes, comme c'est le cas des celles provenant de polymères synthétiques. En revanche, les mousses solides à base de biopolymères possèdent des caractéristiques très hétérogènes, comme la taille moyenne des alvéoles, le nombre des alvéoles par surface et la forme des ces alvéoles.

2.L'expansion des extrudés

La cuisson-extrusion s'effectue à des températures élevées ($> 100^{\circ}\text{C}$) et à de faibles teneurs en eau ($\text{MC} < 35 \%$). La première étape de la cuisson-extrusion consiste en l'obtention d'une phase homogène fondue, à partir de l'amidon soumis à l'effet de la température et du cisaillement. La fusion de l'amidon pendant la cuisson-extrusion est accompagnée de la dépolymérisation partielle des chaînes d'amidon. A la sortie de l'extrudeur, la chute de pression provoque l'évaporation de l'eau, conduisant à la formation de bulles qu'induisent l'expansion de la phase homogène fondue.

Après le refroidissement, au dessous de la température de T_g , le caractère thermoplastique de l'amidon fondu fige une structure alvéolaire rigide (Figure IV.1.). La vitesse de refroidissement de l'extrudé détermine les possibilités d'organisation dans l'intervalle $T_g - T_f$. Si la vitesse de refroidissement est faible, se produisent des phénomènes de recristallisation, conduisant à une réorganisation des chaînes. En revanche, si la vitesse de refroidissement est élevée, un état amorphe vitreux est obtenu en dessous de la T_g . L'augmentation de la cristallinité conduit à la diminution des propriétés plastiques, ce qui entraîne une augmentation de la fragilité du matériel (Colonna et Buléon, 1994).

L'expansion des extrudés est évaluée par différentes caractéristiques dimensionnelles, i. e., déterminée par des indices comme le *VEI*, par l'expansion longitudinale (*LEI*) et par l'expansion transversale (*SEI*). Dans les cas des extrudés, la *VEI* peut aussi être déterminé par :

$$VEI = SEI \times LEI$$

Parmi les facteurs qui interviennent dans le volume des extrudés, la teneur en eau, la température d'extrusion et la teneur en amylose sont considérées comme les plus importantes.

L'augmentation de la teneur en eau diminue le *VEI*, tandis que les températures élevées favorisent l'expansion; cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en amylose est élevée (Launay, 1994). Une diminution de *SEI* est observée pour des teneurs en eau comprise entre 21 et 25% pour l'amidon de maïs ; un maximum de *SEI* pour l'amidon de maïs est observé à 12% (Chinnaswamy et Hanna, 1990). Cependant le maximum de *LEI* est obtenue pour des amidons de maïs à 19 et 24% d'humidité (Launay, 1994).

La teneur en amylose est un paramètre important pour l'expansion car elle détermine l'élasticité et la viscosité de la pâte. Rayas-Duarte *et al.* (1998) et Patria (1994) observent que le maximum d'expansion pour les mélanges d'amidon à 50 % d'amylose, tandis que Badrie (1992) rapporte que les extrudés avec des faibles teneurs d'amylose (< 40%) présentent une densité plus élevée et une expansion plus faible que les extrudés à 60 % d'amylose. Le plus souvent, une augmentation de la température d'extrusion favorise l'augmentation de la *VEI* et l'effet de la température est d'autant plus marqué que la teneur en amylose est élevée (Launay, 1994).

Le pH joue aussi un rôle important sur l'expansion des extrudés. Kervinen *et al.* (1985) ont rapporté l'augmentation de la dégradation de l'amidon de blé extrudé en présence d'acide ortho-phosphorique (0.29-1.5%) ou d'hydroxyde de sodium (0.77-4.0%); l'effet de l'acide dans la dégradation et dans l'absorption d'eau est plus marqué que celui de l'alcali. Le volume des extrudés est réduit de manière significative avec l'augmentation de la teneur en acide et la diminution des teneurs en eau (Kervinen *et al.*, 1985).

2.1.L'effet de l'extrusion sur la structure de l'amidon

La structure granulaire est détruite pendant l'extrusion; l'amidon est transformé en une phase homogène de grains fondus. La transformation des grains dépend de l'intensité du traitement. Ainsi par conséquent des grains intacts sont encore présents dans des extrudés

obtenus avec des conditions extrêmes de forte humidité, de faible cisaillement et de faible température.

La dépolymérisation est la principale des modifications induites par l'extrusion. L'intensité de cette dégradation est fonction des paramètres d'extrusion. Parmi les variables qui interviennent dans l'expansion de l'extrudé, la teneur en eau et la température, ainsi que la vitesse de cisaillement, sont considérées comme les plus importantes. Colonna *et al.* (1984) rapportent que l'amidon de blé extrudé à température faible (95°C) présente une légère dégradation ($[\eta] = 180 \text{ ml/g}$) comparé à l'amidon natif ($[\eta] = 210 \text{ ml/g}$), au contraire des amidons extrudés à hautes températures (180°C) qui présentent une dépolymérisation plus marquée ($[\eta] = 70 \text{ ml/g}$). La dégradation préférentielle des fractions de l'amidon est controversée, en grande partie due à la difficulté méthodologique rencontrée dans la quantification de la dégradation de chaque fraction (Baud *et al.*, 1998). Mercier (1977) propose que l'amylose soit plus susceptible que l'amylopectine à la dégradation, alors que Colonna et Mercier (1983) ont signalé une diminution de la viscosité intrinsèque après extrusion de l'amylose (54,8 %) similaire à celle de l'amylopectine (41,5%); les deux fractions sont dégradées par extrusion. En revanche, Sokhey et Chinnaswamy (1993) ont observé que l'extrusion induit une dégradation plus importante pour des amidons à 0 % d'amylose que pour les amidons à 70 % d'amylose, proposant ainsi que l'amylopectine est plus susceptible à la dégradation par l'extrusion que l'amylose (Chinnaswamy et Hanna, 1990). Cette différence de susceptibilité serait plutôt due à la différence de taille entre ces deux macromolécules qu'à une sensibilité particulière des liaisons α -1,6. Globalement, les ruptures se feraient de façon aléatoire et dépendent de l'histoire thermomécanique subie par le produit au cours de l'extrusion.

La solubilité et le gonflement des produits extrudés en excès d'eau sont d'autres variables à considérer dans les modifications des amidons extrudés. Alors que l'amidon natif est complètement insoluble à température ambiante, les amidons extrudés sont partiellement solubles, donnant des solutions-suspensions turbides en raison des agrégats d'amylose et d'amylopectine, reliés par des liaisons de hydrogène. Le volume de la fraction soluble augmente avec l'augmentation de la température (Mercier, 1977) et la solubilité des amidons extrudés est également fonction de la granularité : pour des particules inférieures à 0,1 mm la solubilité peut dépasser 95%. A la différence de la plupart des procédés de gélatinisation où la fraction hydrosoluble est composée essentiellement d'amylose, la cuisson-extrusion donne des fractions hydrosolubles provenant de l'amylose et de l'amylopectine. Cependant, la solubilité diminue fortement, lorsque les teneurs en amylose et en lipides

complexables augmentent (Colonna et Buléon, 1994). Après extrusion, la fraction soluble de l'amidon additionné de lipides est plus stable à faible température que celle des amidons dépourvues de lipides (Mercier *et al.*, 1980).

Pour la structure cristalline, l'extrusion conduit à une disparition partielle ou complète de la cristallinité. Les diffractogrammes des rayons-X des extrudés sont caractéristiques d'un matériel amorphe. La perte de la phase cristalline est fonction du rapport amylose-amylopectine et des paramètres d'extrusion comme le cisaillement et l'humidité. Pour les amidons de manioc, de pomme de terre et de maïs cireux, une diminution de la cristallinité est observée à 70°C, tandis qu'une température plus élevée conduit à des diffractogrammes caractéristiques d'un état amorphe (Mercier *et al.*, 1980). Pour les amidons des céréales, des diffractogrammes de type V sont observés, ce qui indique une complexation de l'amylose par les lipides dans le milieu d'extrusion (Figure I.7b.). De même, les amidons extrudés très transformés ne présentent pas d'endotherme de gélatinisation après les analyses par AED. Le seul endotherme observé dans les amidons extrudés à des températures élevés (150-170°C) et à faibles teneurs en eau est celui relatif aux complexes amylose-lipides (Colonna et Buléon, 1994). En revanche, le terme amidon gélatinisé ne s'adapte pas à l'extrusion car les grains sont fondus à faible teneur d'eau.

3. L'expansion en la panification céréalière

Dans la panification des produits céréaliers, le pétrissage transforme la farine et l'eau en une pâte viscoélastique, capable de retenir le CO₂ produit par les levures au cours de la fermentation ainsi que l'air occlus dans la pâte au cours du pétrissage. Le CO₂, l'eau et l'éthanol sont en partie évaporés pendant la cuisson. Le pétrissage ne permet pas seulement d'obtenir une homogénéité de la pâte et de promouvoir la formation des cellules de rétention de gaz, mais aussi de conduire à l'occlusion de l'air dans ces cellules (Bloksma, 1990). L'idée que le CO₂ soit retenu par une paroi constituée des protéines du gluten, est un des principaux dogmes de la panification. Le volume spécifique, comme les propriétés rhéologiques de la pâte, ont été souvent associés à la formation d'un réseau viscoélastique par les gluténines et les gliadines (Weegels *et al.*, 1997). En revanche, des travaux rapportent que l'addition de xanthane dans les pâtes à pain sans gluten conduit à l'obtention d'une mie similaire à celle obtenue pour les pâtes de formulation classique (Keetels *et al.*, 1996). Le rôle des xanthanes n'est pas établie, mais il est admis qu'elles interviennent dans l'absorption d'eau en modifiant les propriétés rhéologiques de la pâte (Gan *et al.*, 1995).

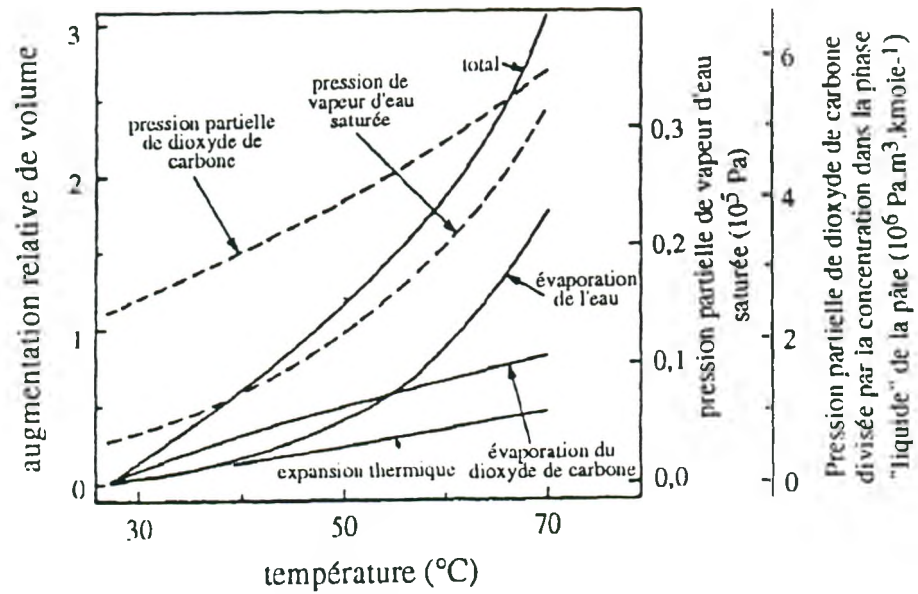


Figure IV. 2. Augmentation du volume relatif de la pâte à l'équilibre en fonction de la température, des contributions de l'évaporation de l'eau, du CO_2 et de l'expansion thermique avec l'hypothèse d'un volume relatif de 3,1 à 27°C (Bloksma, 1990).

Pendant la fermentation de la pâte, une production de gaz par les levures conduit à une augmentation du volume des cellules. Comme la pression du gaz à l'intérieur de la cellule est inversement proportionnelle à son rayon, il est considéré que le CO_2 présent dans les très petites cellules est soumis à une grande pression. La dissolution du CO_2 dans la phase liquide a lieu au début de la fermentation et est limitée à la concentration de $4,3 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, (pâte à 27°C) avec un équilibre entre le CO_2 de la phase liquide et la pression de l'atmosphère. Au-delà de cette concentration, l'évaporation du CO_2 et l'expansion des cellules se produisent. Dans les conditions typiques de fermentation (2 % de levures à 27°C), le taux de production de gaz est de $2,5 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³ de phase liquide de pâte/seconde. L'expansion de la pâte est attribuée à la rétention de gaz produit pendant la fermentation; il est considéré qu'un excès de pression dans les cellules de rétention de gaz par rapport à la pression atmosphérique est nécessaire (Bloksma, 1990).

L'expansion a lieu pendant la cuisson, suivie de la formation d'une mie sous la forme d'une mousse solide avec des cellules interconnectées. Dans la première phase de cuisson, la pâte présente une expansion due à l'évaporation du CO_2 et de l'eau. Avec l'augmentation de la température, la pression d'eau saturée augmente rapidement induisant une augmentation de la taille des alvéoles. Pour les températures supérieures au point d'ébullition, l'évaporation d'eau et l'expansion thermique sont responsables de la levée de la pâte. L'augmentation de volume des gaz piégés dans les alvéoles suit la loi de Gay-Lussac. Cependant, si la pression des gaz dans les alvéoles augmente en fonction de la résistance de la pâte, l'expansion sera d'autant plus faible. Bloksma (1990) a proposé un modèle combinant les contributions de l'évaporation des gaz, de la pression et de l'expansion thermique pendant la cuisson : à faible température, le CO_2 qui s'évapore représente le facteur le plus importante responsable de l'expansion, tandis qu'à température élevée, la contribution de la vapeur d'eau est le principal facteur contribuant à l'expansion (Figure IV.2.).

La viscosité et l'élasticité de la pâte sont considérées comme des paramètres fondamentaux pour assurer la rétention de gaz et, par conséquent, une bonne expansion (Gan et al., 1995). Les caractéristiques viscoélastiques de la pâte intervient directement dans la taille et forme des bulles ; l'élongation des bulles, par exemple est résultante des propriétés élastiques (Hayman et al., 1998). Une pâte très élastique nécessite une teneur élevée en CO_2 pour que l'expansion ait lieu (Rasanen, 1997).

S'il est admis que les propriétés mécaniques jouent un rôle important dans l'expansion, les facteurs qui déterminent la performance en panification ne sont pas encore tous élucidés.

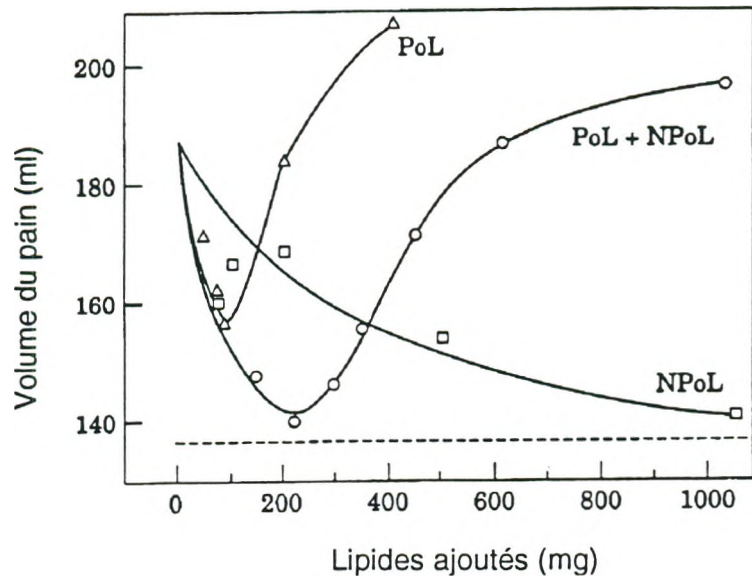


Figure IV. 3. Volume d'expansion en fonction de la teneur des lipides. PoL, lipides polaires ; NpoL, lipides non polaires (Gan *et al.*, 1995).

Température (°C)

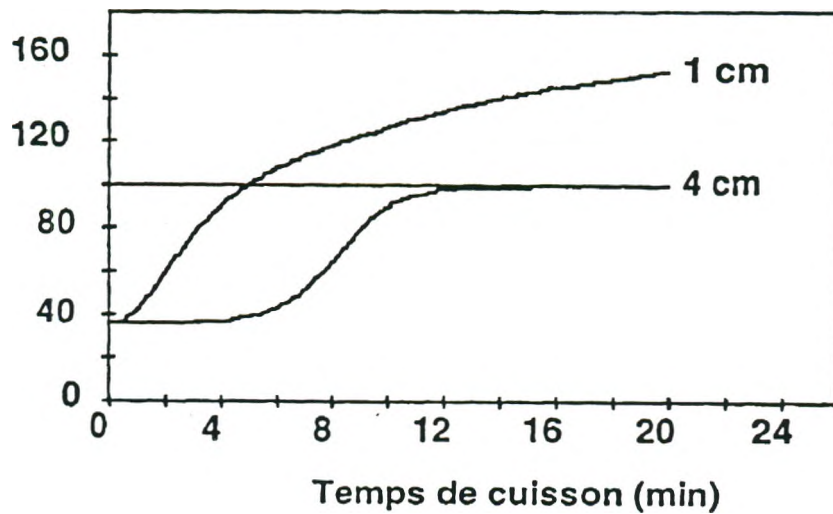


Figure IV. 4. Courbes de température de cuisson de la mie (4 cm) et du bord (1 cm) du pain (Champenois *et al.*, 1995).

Les composants protéiques sont considérés comme les principaux facteurs responsables de la formation d'un réseau viscoélastique lors du pétrissage (Guinet et Godon, 1994), mais leurs interactions avec les autres composants ne sont pas encore claires et souvent seulement postulées. La suppression des lipides non polaires conduit à une augmentation de l'expansion (Figure IV.3.), tandis que l'addition des lipides polaires résultent en une réduction de l'expansion (Gan et al., 1995).

La teneur en eau est aussi déterminante pour les caractéristiques des pâtes. Le remplacement partiel de la farine de blé par de la farine de manioc conduit à une réduction du volume de panification et de l'absorption d'eau, mais les différences interviennent pendant l'étape de cuisson et non pendant l'étape de fermentation (Defloor *et al.*, 1993). Les pentosanes, comme les arabinoxylanes et les arabinogalactanes, interviennent sur l'absorption d'eau et sur les propriétés de la pâte (Guinet et Godon, 1994 ; Rouau , 1996).

Aux températures proches de 60°C, la gélatinisation de l'amidon modifie la viscosité de la pâte, induisant une augmentation de son élasticité. Les cellules de la pâte sont plus susceptibles à la coalescence des bulles à 60-70°C (Hayman et al., 1998), i. e. à la température de gélatinisation. Keetels et al. (1996) proposent que, pendant la cuisson, l'amidon gélatinise, en augmentant la viscosité, conduisant en une mie élastique. Mais le lien entre la température de gélatinisation et l'expansion pendant la panification reste encore un sujet controversé. Les transformations de l'amidon, ainsi que des autres composants, au cours de la cuisson sont gouvernées par la combinaison des facteurs température/teneur en eau, affectant les propriétés mécaniques de la matrice (Chevallier *et al.*, 2000).

3.1.L'effet de la cuisson sur la structure de l'amidon

L'étude des effets de la cuisson sur la structure de l'amidon sont plus rares que celui concernant aux effets de la extrusion car les nombreuses interactions entre les composantes qu'intègrent la formulation du pain, ainsi que la différence des conditions de humidité et température entre la mie et la surface au cours de la cuisson (Figure IV. 4.), sont des facteurs limitants dans la caractérisation de l'amidon.

Après la cuisson, le grain est fortement endommagé et la croix de Malte n'est plus observée; la structure granulaire de l'amidon évolue vers un état amorphe sans disparaître complètement, d'où la persistance de fantômes et la formation de complexes amylose-lipides sont observés par les diffractogrammes de type V ou par le pic de l'endotherme à 95°C détecté dans le matériau cuit. Après la cuisson, les valeurs de solubilité augmentent de 1,3 % à 10,4% (ms) (Champenois *et al.*, 1995).

Dans les biscuits, au cours de la cuisson, un faible endommagement du granule de l'amidon durant le premier tiers de la cuisson a été observé. Cet endommagement est ensuite limité par le départ importante d'eau (Chevallier, 1998).

Cependant, le niveau d'endommagement est fonction de la quantité d'eau disponible et de l'histoire thermique du grain. Ainsi, dans la croûte, la température est relativement élevée (145°C) et l'eau s'évapore très vite, ce qui empêche la gélatinisation-fusion de l'amidon. La présence des composants de la farine, autres que l'amidon, influe sur la température de fusion de l'amidon. Pour une fraction volumique en eau identique, l'écart de température de fusion de l'amidon et de la farine est $\Delta T = +11^{\circ}\text{C}$; le gluten, en particulier, fixe une partie de l'eau présente et diminue la quantité d'eau disponible pour l'amidon (Champenois *et al.*, 1995). L'endotherme de gélatinisation n'est plus observé après la cuisson, mais Champenois *et al.* (1995) considèrent que la température de la mie n'est pas assez élevée pour induire une déstructuration complète de l'amidon, et attribuent l'absence de l'endotherme de gélatinisation à la faible sensibilité des méthodes de détection en raison de la complexité des milieux d'analyse.

4. L'expansion du Polvilho azedo

Le mécanisme d'expansion du Polvilho azedo n'a fait l'objet d'aucun travail de recherche. Pour les forces motrices et les propriétés viscoélastiques caractéristiques, il n'est pas possible de faire d'analogie entre le mécanisme d'expansion du Polvilho azedo et le modèle céréalier classique car, dans le Polvilho azedo, il n'y a pas de production de CO_2 par les levures au cours de la fermentation, ni de formation d'un réseau visco-élastique par les protéines.

Dans le modèle céréalier, la possibilité que le CO_2 soit dissout dans la phase liquide de la pâte et, que sa rétention soit due à la saturation en CO_2 autour de la bulle, est admise. A ce stade, la pâte retient le gaz en raison de la lente vitesse de diffusion du CO_2 , empêchant sa libération dans l'atmosphère. En se basant sur cette idée, Camargo *et al.* (1988) ont proposé que les acides volatils et les gaz produits au cours de la fermentation du Polvilho azedo sont adsorbés dans la pâte et libérés lors de la cuisson, lorsque la gélatinisation confère au produit une structure viscoélastique susceptible de retenir les gaz. D'une part, cette hypothèse néglige le rôle du séchage du Polvilho azedo sur l'expansion et, d'autre part elle n'explique pas que le remplacement de la fermentation par un traitement à l'acide lactique induit également l'expansion du produit.

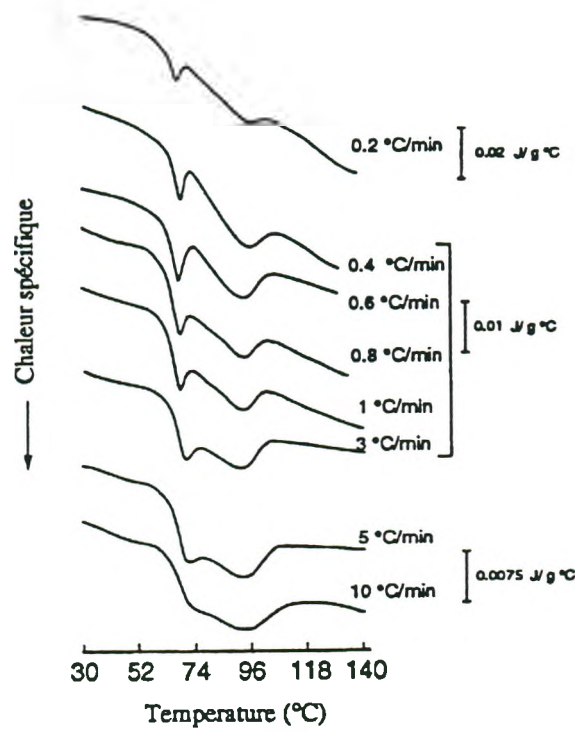


Figure IV. 5. Thermogrammes d'amidon de manioc (45% eau b.h ;) en fonction de la cinétique de chauffage (Garcia *et al.*, 1997).

Figeroa (1996) a proposé que l'expansion du Polvilho azedo soit due à un réseau formé par des exopolysaccharides, à base de galactose et d'acide glucuronique, produits par les bactéries lactiques pendant la fermentation. Cependant aucune preuve expérimentale confirme la présence de tels composants dans le Polvilho azedo. En outre, cette hypothèse, comme la précédente, n'est pas soutenue par le remplacement possible de la fermentation par un traitement à l'acide lactique et néglige le rôle du séchage solaire sur l'expansion. Dans tous les cas, le séchage solaire reste une étape incontournable et non substituable.

5. Simulation de la cuisson

L'observation de la croissance des bulles au cours de l'expansion pose des difficultés méthodologiques irrésolues à ce jour. Le manque d'outils adéquats pour réaliser des mesures en conditions réelles et la complexité des variables impliqués sont les principaux obstacles concernant à l'étude des événements qui ont lieu lors de la cuisson. Il y a eu récemment, quelques rares tentatives d'observer le développement des bulles lors de l'expansion ; c'est le cas de Pasquet et Arhaliass (1997) qu'ont employé une caméra de vidéo à la sortie de la filière pour l'observation de l'effondrement de la structure caoutchoutique avant la solidification. Cependant, cette méthode est limitée à l'observation de l'expansion des extrudés. Comme en microscopie électronique, ces outils ne permettent pas l'observation du développement de la structure alvéolaire des pains et biscuits au cours de la cuisson. Un autre exemple, est la conception d'un four à pain muni d'un capteur de humidité et de température, avec une camera de vidéo, qui a été récemment envisagée afin d'évaluer l'évolution du volume, de l'humidité, de la température et de la perte de masse qu'on lieu lors de la cuisson (Sommier, 1999).

Si l'évaluation de la cuisson en conditions réelles pose des difficultés méthodologiques, la simulation des événements qui ont lieu lors de la cuisson est possible par le découplage des événements qui ont lieu durant la cinétique thermique (Figure IV.5.). La connaissance des mécanismes thermiques de cuisson requiert l'observation des cinétiques thermiques et des pertes de poids au cours de la cuisson. La simulation des modifications physico-chimiques au cours de la cuisson et de l'expansion a été réalisé en combinant AED, ATMD et ATG (Champenois *et al.*, 1995 ; Schiraldi *et al.*, 1996 ; Leon *et al.*, 1997 ; Chevallier, 1998), ce qui a permis de décrire la contribution de la pression du gaz sur la levée, l'effondrement et le fixation de la structure des biscuits au passage de la T_g du saccharose anhydre (Chevallier, 1998). Le principal inconvénient de ses méthodes réside dans la difficulté de reproduire les conditions paramétriques réelles de cuisson telles que la vitesse de

montée en température, la taille des échantillons et les conditions d'hydratation qui conduisent à une évolution différente du couple température/teneur en eau selon les différentes zones d'un produit macroscopique. De même, la différence des conditions de humidité et température entre la mie et la surface au cours de la cuisson ne peut pas être simulé par ces méthodes. Malgré son l'interprétation délicate de ces analyses, les résultats ont permis de hiérarchiser les fonctions des différents constituants de la pâte sur ses propriétés thermomécaniques.

L'inexistence de travaux sur le mécanisme d'expansion du Polvilho azedo limite la compréhension des modifications structurales de l'amidon, qui ont lieu au cours de la fermentation et du séchage, et de leurs liens avec les propriétés rhéologiques responsables de son expansion. Une étude sur le comportement du Polvilho azedo lors de sa cuisson est donc justifiée.

La force motrice d'expansion devait reposer sur la vaporisation d'eau ; le mécanisme d'expansion du Povilho azedo ne peut pas être comparé à celui de la panification céréalière du fait de la quasi absence de production de CO_2 . En revanche, il est possible que les propriétés thermomécaniques du Polvilho azedo ne soient pas négligeables dans son mécanisme d'expansion.

Bien que les analyses de AED, ATMD et ATG présentent des limites dans l'extrapolation des conditions réelles, elles devraient apporter une aide pour identifier les modifications physico-chimiques ainsi que le comportement thermomécanique du Polvilho azedo lors de la cuisson.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

V. RÔLE DE LA FERMENTATION ET DU SÉCHAGE DANS L'EXPANSION DU POLVILHO AZEDO

La première partie du travail expérimental concerne l'analyse photochimique du séchage solaire, ainsi que ses conséquences sur la structure et le comportement rhéologique de l'amidon. Le but est d'analyser les effets que les étapes de fermentation et du séchage de la production du Polvilho azedo ont sur l'amidon de manioc aux différentes échelles structurales. La démarche est fondée sur la simulation des effets de la fermentation et du séchage solaire par l'addition de l'acide lactique et l'irradiation UV de l'amidon de manioc.

Dans une première étape, l'objectif est de tester l'hypothèse d'une absorption des UV par les amidons (Article 1 et 2). Cette hypothèse a été validée par l'identification d'une bande d'absorption UV dans la gamme de 200 à 400 nm et par la présence des composants fluorescents excités à 290 nm et à 365 nm (Article 2). Les analyses par absorption atomique indiquent l'absence d'ions des métaux de transition en quantité suffisante pour jouer un rôle d'activateur par complexation avec les chromophores (Annexe 1). En revanche, le glucose et l'amylopectine de manioc ne présentent pas de fluorescence.

Ensuite, les effets de l'irradiation et de l'acidification ont été évalués aux différents niveaux structuraux de l'amidon. La démarche est fondée sur l'application de rayonnements UV à des différentes longueurs d'onde à l'amidon de manioc (Article 2). A partir des longueurs d'onde d'excitation des composants fluorescents présents dans la fécule de manioc, trois sources d'irradiation avec différentes longueurs d'onde d'émission sont choisies: (i) spectre d'émission discret à 254 nm, (ii) spectre d'émission continu avec un maximum à 360 nm et (iii) spectre d'émission entre 200-600 nm (Annexe 2). L'irradiation par les lampes (i) et (ii) est réalisée en réacteur statique, tandis qu'en raison du faible recouvrement de la surface d'émission de la lampe (iii), un réacteur muni d'un plateau tournant est employé à fin d'assurer une irradiation uniforme (Annexe 3). L'énergie émise par les lampes est mesurée par un photomètre (Photodyne model 88 XLA), équipé d'une tête UV sensitive modèle 450 avec détecteur silicium et d'un filtre réducteur afin d'éviter la saturation de la tête de mesure.

Une étude comparative de l'effet de l'irradiation à 200-600 nm est menée sur des amidons de différentes origines botaniques (manioc et maïs), des dextrines et d'amylopectine avec

l'objectif de vérifier si l'existence des chromophores fluorescents observés dans l'amidon de manioc est une condition *sine qua non* pour l'absorption des UV par les amidons (Article 1, 2 et 3).

Les spectres de fluorescence des échantillons irradiés montrent que les chromophores fluorescents sont dégradés pendant les expositions à 365 nm et 200-600 nm. Ces chromophores sont aussi absents dans le spectre de l'échantillon du Polvilho azedo. Les analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) permettent l'observation de radicaux libres présents dans les échantillons après l'irradiation UV 200-600 nm. La formation des radicaux libres est aussi observée dans des échantillons d'amidon de maïs, de dextrine et d'amylopectine irradiés. Ces radicaux libres sont similaires à ceux observés dans les amidons irradiés par gamma. En revanche, la présence des radicaux libres dans les échantillons d'amidon de manioc irradiés à 360 nm n'est pas observée (Article 1 et 2), ce qui peut être attribuée à la faible énergie d'irradiation émise par cette lampe ou à la teneur en eau élevée des échantillons après l'irradiation.

Les analyses de viscosité intrinsèque et de Chromatographie exclusion stérique de haute performance couplée à un détecteur multi-angles de lumière polarisée (HPSEC/MALLS) indiquent la dépolymérisation des échantillons photolysés, ainsi que des échantillons acidifiés. L'acidification et l'irradiation UV résultent en une diminution de la viscosité intrinsèque pour les amidons de manioc et de maïs: la dépolymérisation de l'amidon n'est pas seulement due à l'existence des chromophores spécifiques présents dans l'amidon de manioc (Article 2 et 3). En outre, la coloration au Réactif de Schiff des granules des amidons irradiés prouve la formation de fonctions aldéhydes (Annexe 4). En revanche, les diffractogrammes de rayon X et les thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage des échantillons acidifiés et irradiés ne présentent pas des différences significatives comparativement aux échantillons témoins (Article 2).

La dernière étape a traité sur la validation de l'hypothèse que l'expansion de l'amidon de manioc est une conséquence d'un processus photochimique. Les effets de l'irradiation sur les propriétés rhéologiques et sur l'expansion sont évalués par l'analyse des viscoamylogrammes des échantillons (Article 3).

Après l'acidification, une réduction significative de la viscosité de l'empois est observée, autant pour l'amidon de maïs que pour l'amidon de manioc. En revanche, pour les échantillons soumis à l'irradiation, seul l'amidon de manioc présente une réduction de la

viscosité d'empois et une augmentation de la capacité d'expansion. Une importante corrélation est observée entre la réduction de la viscosité intrinsèque, ainsi que la réduction de la viscosité de l'empois, et l'augmentation du volume d'expansion, i. e., la capacité d'expansion.

FREE RADICAL FORMATION IN UV AND GAMMA IRRADIATED CASSAVA STARCH

A. C. Bertolini^{1,2}, C. Mestres¹*, P. Colonna² & J. Raffi³

¹ Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement,
TA 70/16- rue Jean-François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France.
Fax: 33 (0) 4 67 61 44 44. Email: christian.mestres@cirad.fr

² Institut National de la Recherche Agronomique, Rue de la Géraudière, B.P. 1627, 4416
Nantes, France.

³ Commissariat à l'Energie Atomique – Université d'Aix-Marseille III, Faculté de Saint-
Jérôme, 13397 Marseille, France.

Accepté pour publication dans *Carbohydrate Polymers*

* Author to whom correspondence should be addressed.

ABSTRACT

Cassava starch is degraded by UV irradiation, particularly when previously acidified with lactic acid. Gamma irradiation also induces starch degradation through the formation of free radicals. The aim of this work was to confirm the hypothesis that free radicals are formed in starch through UV treatment and to compare free radical formation and the extent of degradation in native or acidified starches as a result of UV and gamma irradiation. Both types of irradiation result in a decrease of starch intrinsic viscosity. Electronic spin resonance (ESR) shows that radicals formed in UV irradiated samples are similar to those produced by gamma irradiation.

Keywords: starch, cassava, gamma irradiation, UV irradiation, ESR, depolymerization, free radicals.

INTRODUCTION

The treatment of starch by UV light, with or without a photosensitizer (Phillips and Rickards, 1969), induces changes in its functional properties: it increases water binding capacity and solubility (Gholap et al., 1993) and decreases hot paste viscosity (Fiedorowicz et al., 1999). The latter phenomenon can also be observed after treatment with natural sunlight, particularly with cassava starch that has been previously acidified with lactic acid (Nunes, 1994; Mestres and Rouau, 1997; Plata-Oviedo and Camargo, 1998).

Sunlight or UV irradiation do not seem to alter the crystalline structure of starch; the gelatinization enthalpy remains mainly unchanged (Mestres and Rouau, 1997; Fiedorowicz et al., 1999). However, irradiation decreases the intrinsic viscosity (Merlin and Fouassier, 1981; Mestres and Rouau, 1997) and could also promote starch cross-linking under oxygen (Fiedorowicz et al., 1999). UV photodegradation of starch results in glycosidic bond cleavages, with a shortening of the amylose chain and a debranching of the amylopectin chain, through free radical formation (Merlin and Fouassier, 1981). Some works suggest that free radicals produced by UV irradiation are identical to those produced during thermal treatments (Tomasick and Zaranyika, 1995) or to those generated by additives such as sulphite or ascorbic acid (Sriburi et al., 1999). However, the starch photodegradation mechanism remains unclear.

Electronic spin resonance (ESR) experiments have made a major contribution to our understanding of the mechanism of starch degradation after gamma irradiation. It has been reported that gamma irradiation induces free radicals at the C₁ position on the glucose molecule (Raffi and Agnel, 1983; Raffi et al., 1985). The aim of this work was to confirm the hypothesis that free radicals are formed in starch after UV treatment and to compare free radical formation and the extent of starch degradation after UV and gamma irradiation.

MATERIALS AND METHODS

The cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz) used was a commercial sample from Lorenz Co. (São Paulo, Brazil). Amylopectin was extracted from the starch according the method described by Banks and Greenwood (1967). Dextrin 10 derived from corn starch was obtained from Fluka BioChemika.

The cassava starch, amylopectin and dextrin were acidified with lactic acid (Sigma L1250) solution (2% w/w) for 10 minutes at room temperature then dried in an oven at 25°C for 24 hours, giving a final water content of 12 % (wb).

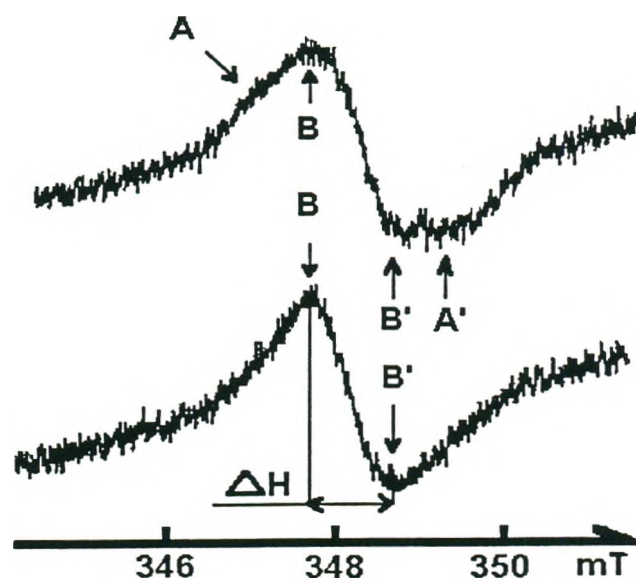


Fig. 1. ESR signal of irradiated samples.

Table 1. Characteristics of the AA' and BB' lines induced by UV and gamma irradiation.

	Irradiation	AA' line		BB' line	
		g factor	Peak to peak width (mT)	g factor	Peak to peak width (mT)
Cassava starch	UV	2.0050	2.33	2.0051	0.90
	Gamma	2.0050	2.37	2.0056	0.84
Other starches	Gamma*	2.0048	2.61	2.0057	0.87
Amylopectin	UV	2.0056	2.03	2.0060	0.79
	Gamma**	2.0050	2.53	2.0050	0.84
Dextrin	UV	2.0053	1.97	-	-
Maltotriose	Gamma*	2.0042	2.65	2.0050	0.90

*Raffi and Agnel (1983)

**Raffi et al. (1985)

Acidified and non-acidified samples were exposed to UV light (HPK 125W, Philips) in an air-conditioned room (25°C, 65 % relative humidity). Thin layers (2 mm thickness) of the powder were exposed to 1739 J/cm² of total energy and 772 J/cm² of UV energy (< 420 nm). The final water content of the samples was 9-10 % (wb). Gamma irradiation was carried out at room temperature, with the Cadarache ⁶⁰Co γ source of 60,000 Ci supplying a dose rate of 8.1 kGy/h. The total irradiation dose was 1.0 kGy. The irradiation trials were duplicated for the acidified and non-acidified samples.

The ESR patterns were recorded at room temperature on an EMS104 Bruker spectrometer. The recording parameters were those previously used by Raffi and Agnel (1983) for irradiated starch: power 4.99 mW, sweep width 10 mT, modulation 0.802 mT, sweep time 5.24 s and number of sweeps 20.

Intrinsic viscosity was measured at 35°C in 0.2 N KOH using viscosimetric micro-Ubbelohde tubes after solubilization of the samples (50-60 mg) in 2 ml KOH 1 N solution. All measurements were duplicated.

RESULTS AND DISCUSSION

ESR

The native cassava starch did not show any ESR signal. The ESR patterns of the cassava starch samples after UV or gamma radiation (Figure 1) showed different shapes depending on water content and storage time after irradiation. They can present two main signals, AA' and BB' (Table 1), according to the notation of the signals already found in gamma irradiated starches (Raffi and Agnel, 1983), or a main BB' signal; these two signals are singulets. Merlin and Fouassier (1981) also noted the presence of triplet signals in the case of UV irradiated potato starch. The intensity of the ESR signal of the UV irradiated starch decreased with time, with transformation of an AA'/BB' shape to a BB' shape. The kinetic constant (k_{III}) of disappearance of the BB' signal was calculated as proposed by Raffi and Agnel (1983): it was $24.10^{-3} \pm 8.10^{-3} \text{ day}^{-1}$ for UV irradiated samples and $30.10^{-3} \pm 6.10^{-3} \text{ day}^{-1}$ for gamma irradiated ones. This was very close to the value ($34.10^{-3} \pm 11.10^{-3} \text{ day}^{-1}$) previously measured for the BB' pattern of various gamma irradiated starches (Raffi and Agnel, 1983), proving that UV and gamma irradiation of starch leads to the formation of the same final radicals.

After UV irradiation, the amylopectin ESR pattern presented an AA'/BB' shape, with a predominant AA' signal. The dextrin presented an ESR pattern equivalent to the AA' signal

Table 2. Intrinsic viscosity* (ml/g) of cassava starch samples.

	Non-acidified samples	Acidified samples
Non-irradiated	177	139
UV irradiated	126	97
Gamma irradiated	131	108
Standard deviation of the residual	6	

*mean values of duplicates

(Table 1) observed for gamma irradiated maltotriose or crystalline dextrans (Raffi and Agnel, 1983; Thiery et al., 1990) and for starch just after gamma irradiation (Raffi et al., 1985).

In the dry state and especially for irradiated crystalline glucose oligomers, the AA' signal is always predominant, hiding the BB' (Raffi et al., 1985). For such products, the BB' becomes predominant after several months of storage or after heating at 70-80°C for several hours. The intensity of free radicals is in fact dependent on starch water content, irradiation dose, temperature and time of storage (Raffi et al., 1985). The radicals are destroyed only by reaction with water molecules leading to an exponential decrease of the radicals with time; the kinetic constant is independent of the water content in the crystalline parts and proportional to the water content (BB' line) or its square (AA' line) in the amorphous parts. This explains why the AA' lines disappear more quickly than the BB' ones in starch samples, which are partly amorphous. In addition, after irradiation, dextrin and amylopectin water contents (4-6%) were lower than starch water contents (8-10%); this could also play a part in explaining the predominance of the AA' signal in the dextrin and amylopectin samples and the predominance of the BB' signal in the starch samples.

ESR shows radical formation in UV irradiated samples. Final radicals were the same as those observed after gamma irradiation. The BB' pattern was predominant for the starch samples whereas the AA' pattern was predominant in the amylopectin and dextrin samples. Using both powder studies on starches and glucose oligomer (Raffi et al., 1985) and spin trapping studies on the same product (Thiery et al., 1990), the AA' signal has been tentatively assigned to an R•OR radical at C₁ of anhydro-glucose which turns into an ROO• radical after the breaking of the glycosidic bond and contact with atmospheric oxygen. This ROO• radical should then give a BB' signal (Thiery et al., 1990). Similarly Merlin and Fouassier (1981) attributed the ESR signal of UV-irradiated potato starches to chain scission and hydrogen abstraction.

Viscosimetry.

UV and gamma irradiation both significantly decreased starch intrinsic viscosity (Table 2). The depolymerization effect of UV and gamma irradiation was similar whether starch was acidified or not. In addition, the acidification also induced a starch depolymerization as already observed by Michel et al. (1980).

We can thus conclude that UV irradiation of starch results to similar phenomena than gamma irradiation i.e. formation of the same free radicals and similar extent of depolymerization.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Brazilian Ministry of Education for its research grant.

PHOTODEGRADATION OF CASSAVA AND CORN STARCHES

Andréa C. Bertolini , Christian Mestres ^{*}, Dan Lerner^{*}, Jacques Raffi [†],
Alain Buléon, Paul Colonna ^{*}

Institut National de la Recherche Agronomique, Rue de la Géraudière, B.P. 71627, 44316
Nantes, France.

Soumis pour publication dans *Journal of Agricultural and Food Chemistry*

^{*} Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, Montpellier, France.

^{*} Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier, France

[†] Commissariat à l'Energie Atomique – Université d'Aix-Marseille III, Marseille, France

^{*} Corresponding author

email: colonna@nantes.inra.fr, FAX +33 (0) 2 40 67 50 06

ABSTRACT

The baking expansion properties of sour cassava starch (*Polvilho azedo*) are attributable to photochemical starch degradation induced by heterolactic fermentation subsequent to sun-drying. This study investigated the effects of UV irradiation on the different structural levels of cassava starch as compared to those of corn starch and dextrans. Photosensitive compounds excited at 360 nm and 290 nm in cassava starch were photodegraded when starch was exposed to sunlight or 360 nm irradiation. UV irradiation depolymerised cassava and corn starches, inducing modifications due at least in part to a mechanism involving free radicals. Lactic acid was also photodegraded. Photodegradation induced by UV absorption could have been due to fluorescent chromophores found in starches and non-fluorescent ones present in glucosidic units.

Keywords: sour cassava starch, photodegradation, UV irradiation, lactic acid, *Polvilho azedo*

INTRODUCTION

Sour cassava starch (*Polvilho azedo*) is a natural fermented and sun-dried cassava starch that shows expansion properties during baking. It is a traditional product used in Brazil and Colombia for snack foods and doughs and a potential ingredient of gluten-free breads for gluten-intolerant individuals. The biscuits produced with this starch have very high specific volumes (15-17 cm³/g) and an alveolar structure and crispness similar to those of extruded snacks. Sour cassava starch production involves starch fermentation followed by sun-drying. The main acid resulting from cassava starch fermentation is lactic acid, which is degraded by sun-drying (Mestres et al., 1997), whereas acetic, propionic and butyric acids are minor products (Cardenas and Buckle, 1980; Cereda, 1987; Camargo et al., 1988).

The fermentation and sun-drying process produces starch depolymerisation which appears to be correlated with expansion ability (Mestres et al., 1997; Bertolini et al., 1998). However, acidification of cassava starch with lactic, acetic, or butyric acid (Cardenas and Buckle, 1980; Camargo et al., 1988; Plata-Oviedo and Camargo, 1998), followed by oven drying, failed to produce any great expansion ability after baking. Similarly, amylase depolymerisation (Camargo et al., 1988) or natural lactic fermentation (Mestres et al., 1997) did not afford expansion properties to cassava starch. Consequently, it has been suggested that the expansion properties of sour cassava starch result, at least in part, from the combined effect of starch fermentation and sun-drying (Nunes, 1994; Dufour et al., 1996; Mestres et al., 1997; Plata-Oviedo and Camargo, 1998). However, corn starch, after fermentation and sun-drying, showed no expansion during baking (Mestres et al., 2000).

In laboratory studies, cassava starch acidified with lactic acid and subjected to UV irradiation, expanded during baking (Nunes, 1994; Dufour et al., 1996; Bertolini et al., 1998). Thus, expansion could be a result of photochemical treatment (Nunes, 1994; Mestres and Rouau, 1997). However, the structural changes involved in the transformation of sour cassava starch dough are not clearly understood.

The first studies on starch photodegradation were performed in 1911 and 1912. Starch solutions irradiated with a mercury vapour lamp produced peroxide hydrogen, dextrins and carbonyls (Massol, 1911; Bielecki and Wurmser, 1912), suggesting that glycosidic bonds are cleaved by UV irradiation (Merlin and Fouassier, 1981). In this respect, formaldehyde, formic

acid and CO₂ are the principal components of glucose photodegradation (Philips and Rickards, 1969) and amylose solutions (Peat et al., 1948).

The present study describes the effects of UV irradiation on the different structural levels of cassava starch as compared to those of corn starch used as a model. The purpose was to provide a comprehensive study of the mechanisms involved in cassava starch changes.

MATERIALS AND METHODS

Sample preparation. Cassava starch (*Manihot esculenta*) was obtained in two different batches from Lorenz Co. Ind. (São Paulo, Brazil), corn starch from Roquette Frères (Lestrem, France) and corn starch dextrans from Fluka (# 31410). Cassava amylopectin and amylose were prepared as described by Banks and Greenwood (1967). Sour cassava starch (Lorenz Co.) was used as reference.

Starch samples were divided into acidified and control series. For acidification, starches, dextrin and amylopectin were humidified (final moisture contents 50%) with 0.24 M lactic acid solution (dilution from Sigma # L1250 lactic acid; purity 98%). The final lactic acid content was calculated as 20 g/Kg starch (dry basis). Humidified samples were maintained for 10 min at room temperature and dried in an oven at 25°C for 10 h.

Control and acidified cassava (first batch) and corn starches, dextrans and amylopectin were exposed to a mercury vapor lamp (HPK 125W; Philips, 1.15 A, 125 V, emission spectrum 200-600 nm Philips, 1.15 A, 125 V, UV emitted energy 772 J/cm² after 16 h) in a closed reactor with a rotating plate and air circulation.

Samples of control and acidified cassava starch (second batch) were subjected to irradiation by two other light sources, which were both used in a static reactor: 4 UV lamps with a discrete emission spectrum at 254 nm (UV-emitted energy 533 J/cm² after 24 h) and 3 UV black lamps with a continuous emission spectrum (maximum at 360 nm; UV-emitted energy 204 J/cm² after 24 h).

All samples were irradiated as 2-mm-thick layers at 65% relative humidity. The moisture contents of non-irradiated and irradiated samples were determined by oven-drying at 130°C for 2 h. All experiments were repeated three times.

Starch depolymerisation. The intrinsic viscosity of starch samples was measured with viscosimetric micro-Ubbelohde tubes at 35°C in 0.2 N KOH (solvent elution time: 60 s). All measurements were performed in duplicate.

The average molecular weight (\bar{M}_w) of native and irradiated (mercury vapour and 254 nm lamps) cassava starch samples was evaluated by high-pressure steric exclusion chromatography (HPSEC/MALLS). Samples irradiated with a mercury vapour lamp were also evaluated after 4-h exposure (UV-emitted energy after 4 h: 193 J/cm²). Samples were dispersed and solubilised as described by Bello-Pérez et al. (1998). Carbohydrate concentrations after centrifugation and filtration were measured by the sulphuric acid-orsinol colorimetric method (Planchot et al., 1997).

Dual detection of solutes was performed by a Multiangle Dawn DSP-F MALLS apparatus (Wyatt Technology Corporation, ville, CA) with a differential refractive index detector (Erma ERC-510, Japan) in series. HPSEC experiments were performed with a TSK-Gel G2000SW XL (30 cm x 7.8 mm ID) column and a TSK gel SWXL guard column (4.0 cm x 6.0 mm ID) at 30°C, eluted with 0.02% sodium azide aqueous solution at a flow rate of 0.5 mL/min (Roger and Colonna, 1993). \bar{M}_w was calculated with ASTRA software, version 1.4 (Wyatt, 1992). A value of 0.146 mL/g was used as the refractive index increment (dn/dc) for starch. Calculations were performed using the Berry equation, with a second-order polynomial fit polymer (Roger et al., 1999).

Crystallinity and thermal properties of cassava starch. X-ray diffraction measurements of cassava starch samples (moisture contents: 14% and 30%) were recorded using Inel X-ray equipment operating at 40 kV and 30 mA. CuK α_1 radiation ($\lambda=0.15405$ nm) was selected using a quartz monochromator. A 120° (2 θ) curved-position sensitive detector (CPS 120, INEL, France) monitored diffracted intensity during 2-h exposure periods. Samples were sealed between two aluminium foils to prevent any change in water content during measurement.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements of cassava starch samples were performed with a Setaram DSC 121. Samples were weighed in steel pans, and distilled water was added (moisture content: 50%) before sealing. DSC profiles were performed from 30 to 180°C at a heating rate of 3°C/min. Dry aluminium powder was used as reference.

Table I. Intrinsic viscosity of cassava and corn starches before and after acidification and light exposure.

	Intrinsic viscosity (mL/g)	
	Cassava starch	Corn starch
Native starch	169	146
Acidified starch	147	127
Irradiated starch	113	123
Acidified and irradiated starch	99	83
Starch factor (S)	34.38 **	
Acidification factor (A)	110.09**	
Light exposure factor (LE)	339.05**	
Interaction S x A	ns	
Interaction S x LE	19.56**	
Interaction A x LE	ns	
Interaction A x S x LE	13.71 **	
Standard error of residual (degree of freedom)	4.8 (8)	

** significant level at 1% for the Tuckey Test

Table II. Intrinsic viscosity of cassava starches before and after acidification and light exposure.

	Intrinsic viscosity (mL/g)	
	Control cassava starch	Acidified cassava starch
Non-irradiated starch	182	178
Irradiated 360 nm	173	165
Irradiated 250 nm	166	154
Acidification factor (A)	7.17 *	
Light exposure factor (LE)	23.85**	
Interaction A x LE	ns	
Standard error of residual (degree of freedom)	5.8 (12)	

* significant level at 5% for the Tuckey Test

** significant level at 1% for the Tuckey Test

Chemical analyses. Electronic spin resonance (ESR) of native and irradiated samples (360 nm and mercury vapour lamps) was recorded at room temperature on an EMS104 Bruker spectrometer. The following recording parameters were used: power 4.99 mW; sweep width 100 G; modulation 8.02 G; sweep time 5.24 s, and number of sweeps 20.

The organic acids of the samples were extracted with sulphuric acid 5 mM (Mestres and Rouau, 1997), and their contents determined by HPLC using an HPX 87H column (Biorad, USA) at 55°C, with 5 mM sulphuric acid at a flow rate of 0.6 mL/min. Detection was performed with a Refractive Index Detector (Shimadzu RID-6A) and a Spectrophotometric UV Detector at 210 nm (Shimadzu, SPD-6A). Standard acid curves were obtained with pure solutions of lactic, propionic, formic, acetic, pyruvic, butyric and isobutyric acids and with ethanol.

The number of carboxyl groups in starch samples was determined by the procedure described by Smith (1967) through titration of hot gelatinised starch with 0.025 M sodium hydroxide solution until pH 8.3. Native starch samples were used as the titration control.

Aldehyde groups were identified by sample staining with Schiff's reagent for 15 min and then observed by a light microscope (Leica, model DMRKA). Photographs were performed ($\times 160$) at 12 V with Konica VX film ISO100/21.

Spectral analyses of starch samples. UV visible spectra of samples were recorded on a Perkin-Elmer double-beam Lambda 14 spectrophotometer equipped with a diffuse reflectance accessory (Labsphere, RSA-Perkin Elmer 20).

Emission and synchronous corrected profiles of control and irradiated samples were recorded on an SLM4800C spectrofluorimeter (Aminco, Urbana, IL, USA) equipped with a polariser in neutral position for the excitation beam and a polariser in vertical position for the emission beam. Glucose was used as reference. Front-surface geometry was used for the sample (incidence angle set at 56°), excitation and emission slit widths were set at 4 nm, and spectra were corrected from instrumental distortions in excitation using a rhodamine solution in the reference channel. Synchronous scanning was performed from 210 to 600 nm with a wavelength difference of 30 nm. On the basis of the peaks observed with the synchronous scanning profiles, excitation wavelengths were selected to obtain the emission spectra. All spectra were recorded at room temperature ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

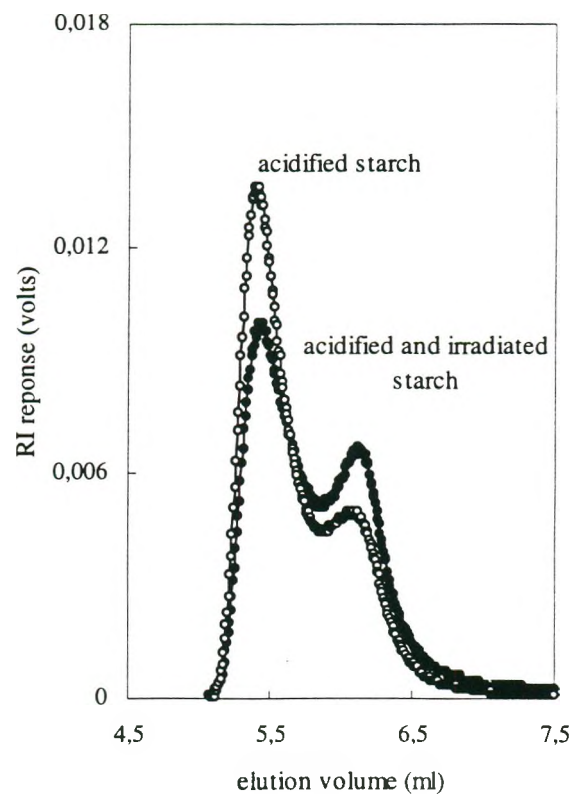
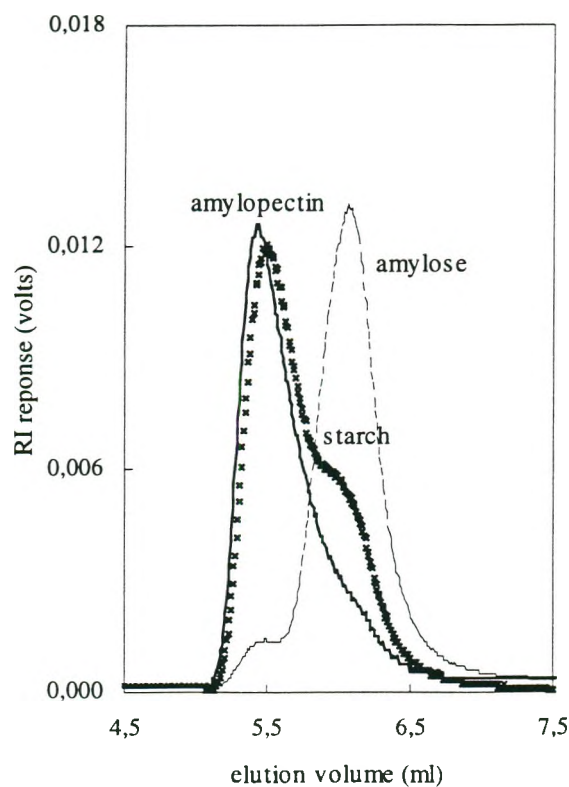


Figure 1. HPSEC profiles of cassava starch: (a) left (--) amylose from cassava, (—) amylopectin from cassava, (×) native cassava starch; (b) right (○) acidified starch, (●) acidified starch irradiated at 250 nm;

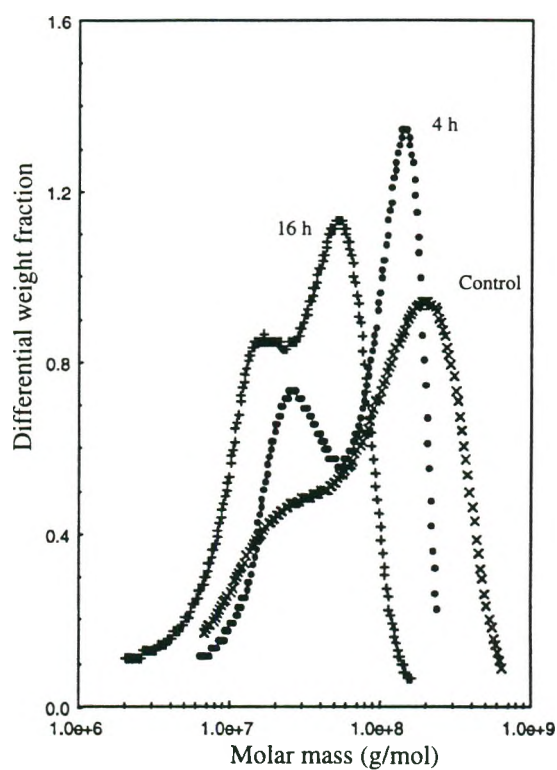
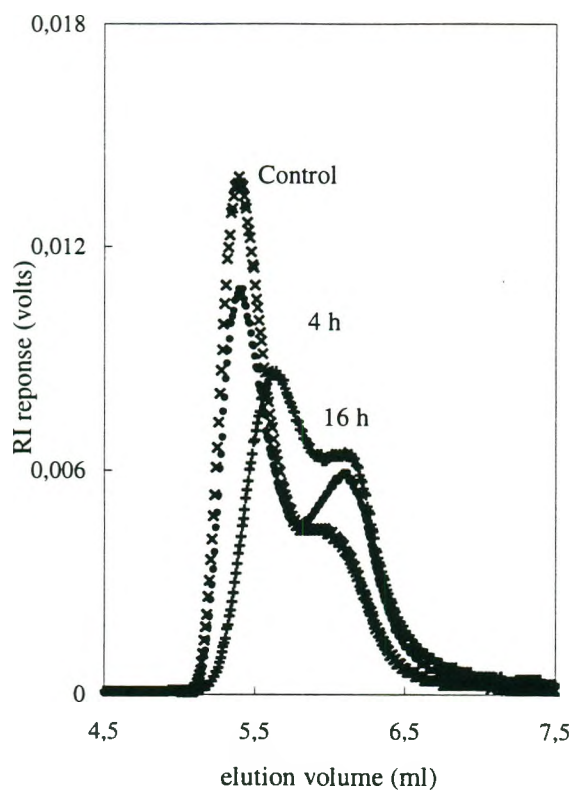


Fig. 1. HPSEC profiles of (×) native cassava starch, (●) irradiated cassava starch 4 h, (+) irradiated cassava starch 16 h, as function of left (c) elution volume (left) and (d) molar mass (right).

RESULTS

Starch depolymerisation

A decrease in intrinsic viscosity for corn and cassava starches was obtained with both acidification (A) and light exposure (LE) (Table I). No significant interaction was observed between A and starch source (S) (Table I) or between A and LE factors (Tables I and II). However, a significant interaction between LE and S (Table I) indicated that UV degradation changes as a function of the botanical source of starch. The decrease in intrinsic viscosity induced by UV irradiation was more effective for cassava than corn starch (Table I). The intrinsic viscosity of cassava starch samples irradiated with mercury vapour (Table I) were lower than with 254 nm and 360 nm lamps (Table II). The minor differences in viscosity values observed between native cassava starches (Tables I and II) were attributable to the use of two starch batches.

After 35 s of heating, the extent of sample solubilisation ranged from 91 to 99%. For HPSEC/MALLS analysis, the mass recovered after chromatography was 86-97%. The amylopectin fraction from cassava starch showed an elution peak at 5.4 mL, with a \bar{M}_w of 3.8×10^8 g/mol, whereas the peak for amylose occurred at 6.1 mL, with a \bar{M}_w of 3.2×10^6 g/mol. The small shoulder at 5.1-5.5 mL on the SEC profile indicated that the amylose sample contained a contaminant amylopectin fraction. Compared to standard amylose and amylopectin profiles, both fractions of the native cassava starch sample were less separated (Fig. 1a). The \bar{M}_w of native cassava starch was 4.2×10^8 and 2.5×10^8 g/mol for the first and second batches respectively. The RI profile of native cassava starch showed a major peak at V_e 5.4 mL, followed by an overlapped peak at V_e 5.8 mL (Fig. 1a).

Starch degradation by acidification was indicated by a small shoulder at V_e 6.0 mL and the lower peak area V_e 5.4 mL. Acidification induced a decrease of \bar{M}_w from 2.5×10^8 to 1.6×10^8 g/mol. A similar degradation was observed for acidified starches after irradiation at 254 nm (Fig. 1b). For samples irradiated with mercury vapour lamps for 4 h, the reduction of the first peak and the increase of a shoulder at V_e 6.0 mL were more pronounced (Fig. 1c). Samples irradiated for 16 h exhibited more marked peak displacement (V_e 5.7 mL and V_e

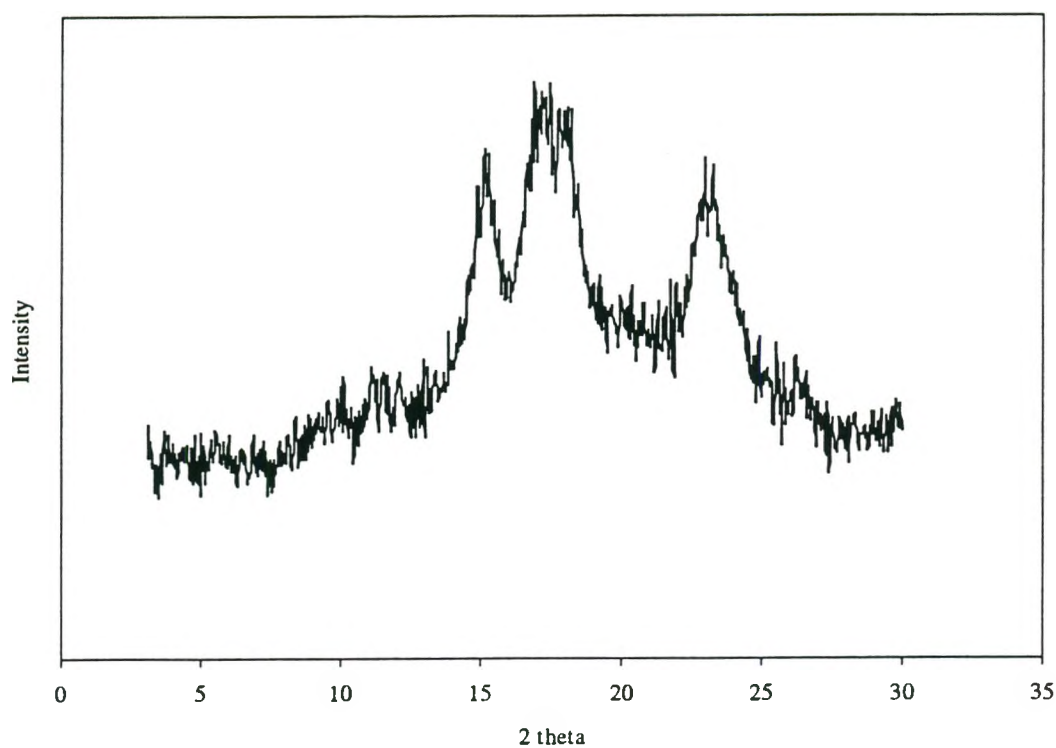


Figure 2. X-ray diffraction pattern of acidified cassava starch irradiated at 250 nm.

Table III. Characteristics of AA' and BB' lines induced by UV irradiation.

	AA' line		BB' line	
	g factor	Peak to peak width (mT)	g factor	Peak to peak width (mT)
Cassava starch	2.0050	23.3	2.0051	9.0
Corn starch	2.0052	26.1	2.0055	8.8
Cassava amylopectin	2.0056	20.3	2.0060	7.9
Dextrin	2.0053	19.7	-	-

6.1 mL) than those irradiated for 4 h (Fig. 1d). The \bar{M}_w of samples irradiated for 4 and 16 h decreased from a \bar{M}_w of 4.2×10^8 to 2.8×10^8 and 7.3×10^7 g/mol respectively.

Starch crystallinity and thermal properties

No differences were observed between the X-ray diffraction patterns of native and acidified and/or irradiated cassava starch samples (Fig. 2). Cassava starch showed characteristic C-type crystallinity as in previous studies (Camargo et al., 1988; Zobel, 1988; Plata-Oviedo and Camargo, 1998; Buléon et al., 1998). The most intense bands corresponded to Bragg angles (2θ): 15° , 17° , $18,1^\circ$, 22° , $23,3^\circ$ and 24° .

Irradiated and acidified cassava starch samples showed thermograms similar to those recorded for native cassava starch. Melting endotherms ranged between 47 and 94°C , with an onset temperature of 59 to 61°C and an enthalpy of $16.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\sigma \pm 0.927$).

Chemical analyses

Free radical formation. The non-irradiated starches and amylopectin and dextrin samples gave no ESR signal. Cassava and corn starches irradiated with a mercury vapour lamp gave an ESR signal of the AA'/BB' type (Raffi and Agnel, 1983), centred around 3500 G (Table III). The BB' signal, previously reported in gamma-irradiated starches, was attributed to $-\text{RO}_2^\bullet$ radicals (Raffi and Agnel, 1983; Raffi et al., 1985). The AA' signal was most apparent in irradiated dextrans. Unlike samples irradiated with a mercury vapour lamp, those irradiated at 360 nm exhibited no signal.

Organic acid contents. After irradiation, the lactic acid contents of acidified cassava starch samples decreased by 32% with the mercury vapour lamp and by 12% with the lamp at 254 nm . Conversely, no significant decrease in lactic acid content was observed for samples irradiated at 360 nm . Traces of formic and pyruvic acid were also detected in the irradiated samples.

Irradiation also produced a significant decrease in the lactic acid contents of corn starch and dextrin. Similar extents of lactic acid disappearance were observed for both starches irradiated with the mercury vapour lamp, i.e. $32\text{-}30\%$ of initial lactic acid content in the acidified samples. For acidified dextrans, a decrease of 48% of lactic acid content was found (Table IV).

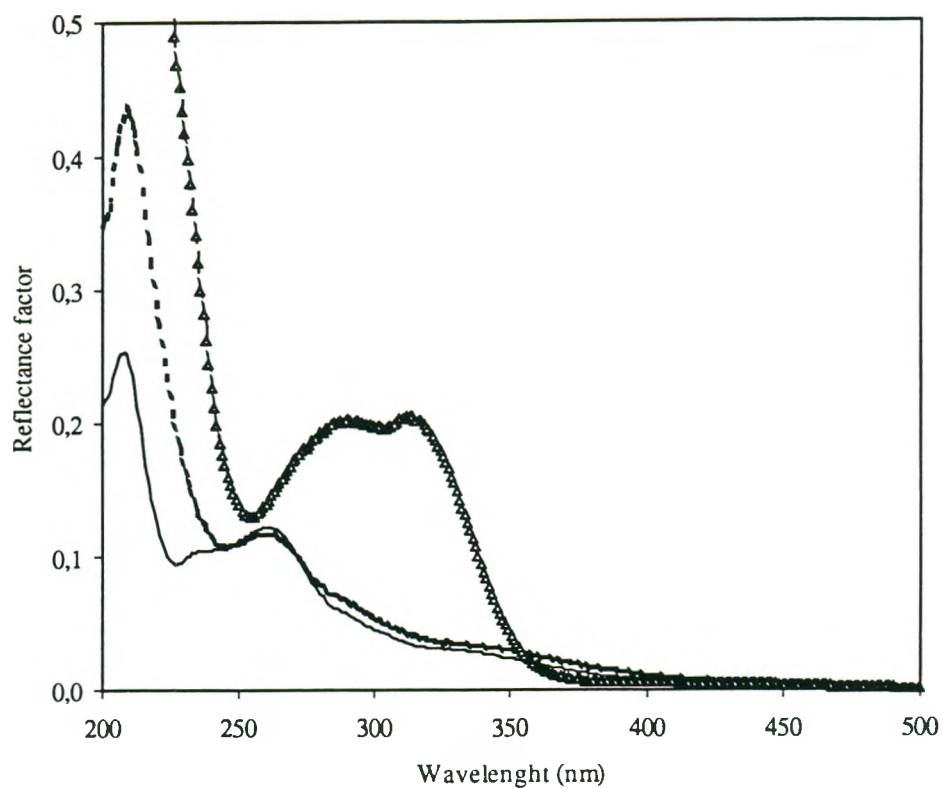


Figure 3. UV visible diffuse reflectance spectra of (—) cassava starch, (---) acidified cassava starch and (Δ) corn starch.

Table IV. Lactic acid content of acidified cassava and corn starch samples after and before UV irradiation.

Acidified samples	Lactic acid content (mg/g samples db)*	
	Non-irradiated	Irradiated
Cassava starch	16.8	11.4
Corn starch	18.3	12.9
Dextrin	14.0	7.3

* average of three repetitions

Content of carboxyl groups. The starch content of carboxyl groups was only high for acidified samples irradiated with the mercury vapour lamp, whereas samples subjected to acidification or irradiation alone showed an increase of carboxyl group content. The contents of carboxyl groups were 0.038% and 0.043% for acidified, irradiated cassava starch and corn starch respectively. The absence of carboxyl groups in samples irradiated at 254 and 360 nm indicated that higher UV energy was required for carboxylation. Carboxyl group content was too low to allow quantification with the analytic method used.

Aldehyde group. Non-irradiated samples treated with Schiff's reagent showed no staining, and the same was true for acidified cassava starch samples or those irradiated at 254 and 360 nm. However, acidified or native cassava and corn samples irradiated with the mercury vapour lamp showed red staining similar to that frequently observed for periodate-starch reaction.

Starch UV absorption and presence of chromophores

Diffuse reflectance spectra. Control cassava starch samples showed an intense and sharp absorption band, with a maximum at 210 nm (band I), followed by a medium intensity band resulting from the overlap of several peaks at 260-290 nm (band II). The latter band exhibited low intensity, with a maximum in the vicinity of 350 nm extending up to the visible region (band III). The patterns of acidified and irradiated samples were very similar to those of controls. However, an increase in absorbance occurred at 210 nm for acidified samples (Fig. 3). In corn starch, a UV absorption band was also observed at 210 nm, which was more intense than that for cassava starch. A second band, overlapping between 260 and 360 nm, was also observed in the corn starch spectrum, with a maximum at 290 and 310 nm (Fig. 3).

Front-surface fluorescence spectra. The synchronous scanning profiles of native cassava starch showed two major peaks (Fig. 4) associated with luminescence emission. The first was related to band II of the diffuse reflectance spectrum. An excitation wavelength set at 290 nm led to fluorescence emission, with a maximum at 330 nm. The second peak of the synchronous profile had a maximum located in band III of the diffuse reflectance spectrum, with excitation at 365 nm and maximal emission at 410 nm. A small peak excited at 460 nm was also observed. The pattern showed no differences between acidified, 254 nm irradiated and control samples. Conversely, for samples irradiated with the 360 nm or mercury vapour lamps, the peaks excited at 290 and 365 nm showed reduced intensity. The same effect was

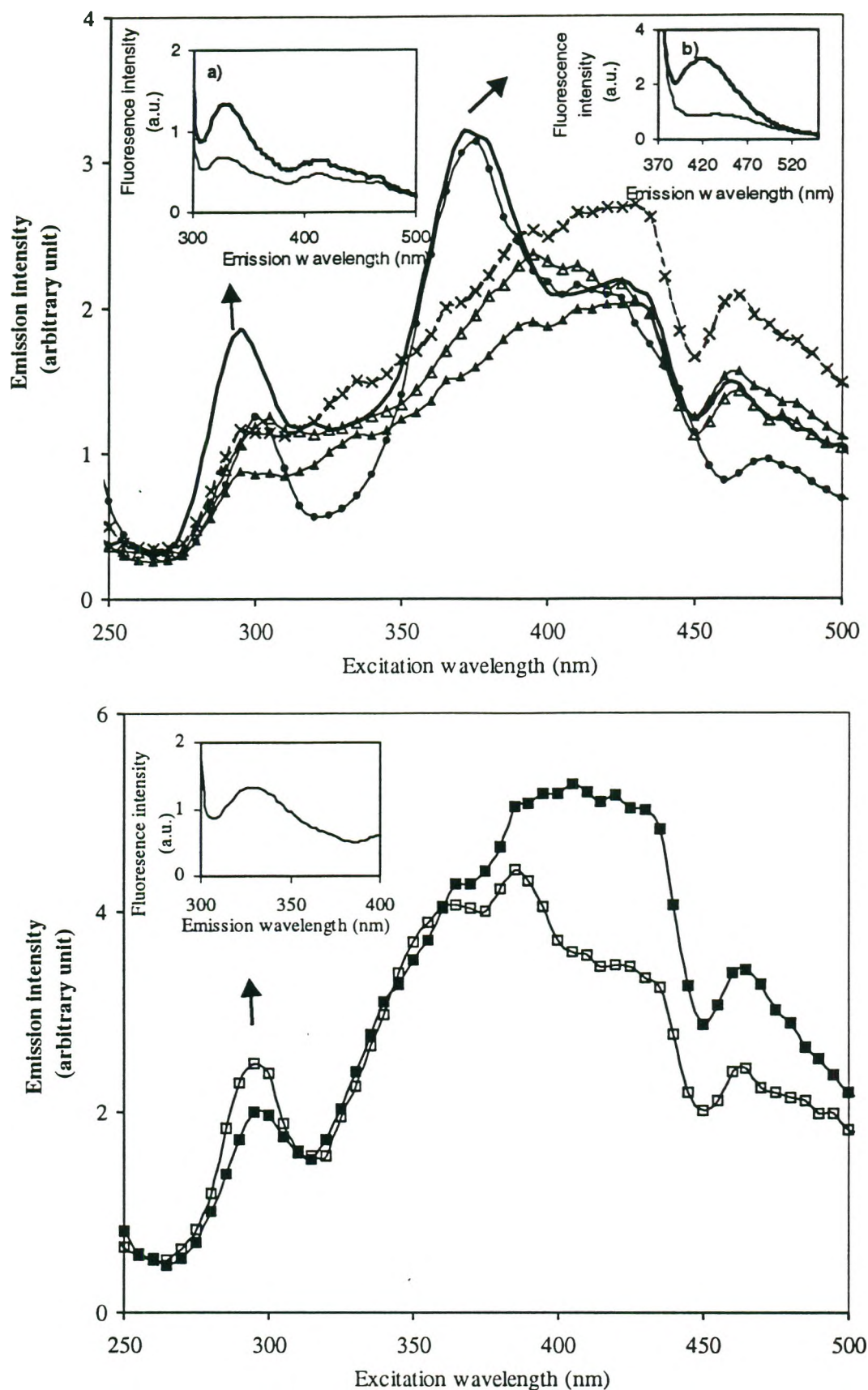


Figure 4. (top) Emission/excitation synchronous scanning spectra of (—) native cassava starch, irradiated cassava starch at (●) 254 nm, (Δ) 360 nm, (▲) HPK lamp and (×) sour cassava starch a) Emission fluorescence spectra, excitation at 290 nm. b) Emission fluorescence spectra, excitation at 365 nm. (bottom) Emission/excitation synchronous scanning spectra of corn starch (□) and irradiated corn starch (■).

detected for sour cassava starch. The spectra of glucose and amylopectin from cassava starch samples also showed no fluorescence.

Corn starch spectra also showed a large peak at 290 nm, corresponding to an emission at 330 nm (Fig. 4b) and relating to the overlapped bands at 260-370 nm observed in the diffuse reflectance spectrum for corn starch (Fig. 3). The peak at 290 nm, which showed reduced intensity in the spectra of irradiated cassava starches, remained unchanged after irradiation of corn starch. The peak observed under excitation at 365 nm in cassava starch was not clearly distinguishable in the corn starch spectrum (Fig. 4), overlapping another peak excited at 375 nm.

DISCUSSION

Effects of UV irradiation on starches

UV irradiation induced cassava starch depolymerisation more effectively at 254 nm than at 360 nm (Table II). The lack of interaction between acidification and starch factors suggests that acidification induced similar depolymerisation for corn and cassava starches. However, the significant interaction between light exposure and starch factors indicated that the botanical origin of starch influences the extent of UV depolymerisation. Indeed, cassava starch appeared to be more susceptible than corn starch to UV depolymerisation.

The \bar{M}_w values confirmed the starch depolymerisation observed in results for intrinsic viscosity. The HPSEC/MALSS profiles showed random degradation by UV irradiation. In the HPSEC profiles of irradiated samples, the displacement of the first peak indicated depolymerisation of amylopectin fraction. Amylose depolymerisation was not so clearly apparent since the peak attributed to the depolymerised amylopectin fraction overlapped with the peak attributed to the amylose fraction. The decrease of \bar{M}_w became greater when UV exposure with the mercury vapour lamp was increased from 4 to 16 h. These results differ from those reported by Fiedorowicz et al. (1999), who found a higher \bar{M}_w value for the amylopectin fraction in corn starch suspensions when UV-irradiation time was increased, suggesting that a starch cross-link occurred after 5 h of exposure.

The unchanged thermograms and diffraction patterns of cassava starch samples indicate that lactic acid treatment and UV irradiation did not change the crystalline structure of cassava starch. These observations are consistent with those of Mestres and Rouau (1997)

and Plata-Oviedo and Camargo (1998), who found similar DSC thermograms for native, fermented and sun-dried cassava starches. This suggests that starch photodegradation induced by UV irradiation or sun-drying is limited to amorphous regions of granules.

Photodegradation mechanism in starches

Staining with Schiff's reagent revealed the formation of aldehyde groups in starches photodegraded by the mercury vapour lamp. For starch photooxidation, some degraded forms could be similar to those encountered during starch oxidation by periodate ions. This is consistent with the notion that UV irradiation induces starch photooxidation, which would start with breakage of the C₂-C₃ bond of glucopyranose, producing a starch dialdehyde, followed by the formation of formaldehyde, formic acid and CO₂ after UV irradiation (Peat et al., 1948).

Both cassava and corn starches were depolymerised by exposure to the mercury vapour lamp, leading to formation of AA'/BB' type free radicals. The BB' signal, as reported for gamma-irradiated starches (Raffi et al., 1985), is attributable to -RO₂[•] radicals and due to the action of gaseous oxygen traces on free radicals resulting from the cleavage of glycosidic links (Raffi et al., 1985).

The absence of the ESR signal in cassava starch samples irradiated at 360 nm, and the lack of carboxyl groups in cassava starch samples irradiated at 360 nm and 254 nm, indicated that free radicals and carboxyl groups, if present, were not detectable by these methods. Indeed, ESR signal intensity and free radical lifetime decrease with increases in the moisture contents of starch and with a reduction of total irradiation energy (Raffi et al., 1985). Irradiation of samples at 360 nm and 254 nm was carried out with higher final water contents (13-12%) than for samples irradiated under the mercury vapour lamp (9-10%). Moreover, the energies emitted at 360 nm and 254 nm were lower than for the mercury vapour lamp. Thus, the higher moisture contents and lower irradiation energy received by samples exposed to 360 nm and 254 nm could have been responsible for the lack of an ESR signal and carboxyl groups. Carboxyl groups only formed in samples first acidified and then irradiated under the mercury vapour lamp.

However, the role of lactic acid and its effects on starch photodegradation remain unclear. Given the decrease in lactic acid content after UV irradiation, photodegradation of lactic acid should have taken place during UV exposure. Since sample temperature during

light exposure was never higher than 40°C, it is unlikely that lactic acid was vaporised. The notion that lactic acid was photolysed is in agreement with the hypothesis of Mestres and Rouau (1997) that lactic acid is converted to another product during sun-drying of starch. Much earlier works (Lieben et al., 1934, Holten, 1971) reported a degradation of lactic acid solutions by sunlight and UV irradiation, resulting in the formation of formaldehyde, acetaldehyde, acetic acid, peroxides, formic acid, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, methane and pyruvic acid. These reports might explain the traces of formic acid observed after UV exposure. Formic acid could be generated from lactic acid and/or by starch photodegradation. The increase in the intensity of the peak at 210 nm in the reflectance spectra of acidified samples might have been due to lactic acid. In fact, maximum absorption was observed at 210 nm for lactic acid solutions (Peat et al., 1948).

The existence of fluorescence chromophores in native cassava starch was evidenced by excitation at 290 and 360 nm. The disappearance of this fluorescence after irradiation with mercury vapour and 360 nm lamps suggests that these components are degradable by UV irradiation. The lack of these peaks in the spectrum for sour cassava starch suggests that the same effect could be induced by the high-energy part of the sun spectrum. Conversely, the presence of fluorescence chromophores in samples irradiated at 254 nm indicates that fluorescent chromophores in cassava starch are apparently insensitive to photolysis by irradiation at 254 nm.

The diffuse reflectance and fluorescence spectra for corn starch samples were quite different from those for cassava starch. The strong band observed at 320 nm in the reflectance spectrum of corn starch (Fig. 3), which was lacking in cassava starch, did not lead to fluorescence emission (Fig. 4). In particular, the peak present at 290 nm was not affected by UV irradiation. Thus, it is possible that the excited components at 290 nm were not the same for cassava and corn starch samples. Despite these differences, both starches were depolymerised by lactic acid and UV irradiation. In depolymerisation, the interaction related to starch origin and light exposure (Table I) is indicative of the different behaviour of cassava and corn starches during UV irradiation. Cassava starch is considered more susceptible than other cereal starches to oxidative depolymerisation (Sriburi et al., 1999), which could be due to the absence of lipids. As lipids are more easily oxidised, they would be photooxidised before starch and could thus play a protective role in starch depolymerisation by UV irradiation.

Cassava starch samples showed an absorption spectrum similar to that of amylopectin extracted from cassava. However, both amylopectin and dextrin samples showed no

fluorescence when excited at 290 or 360 nm, indicating the absence of fluorescent chromophores. The multistep treatment required for amylopectin extraction or dextrin production could remove the natural substances present in starch and/or change the crystallinity level, with the concomitant loss of fluorescence. This would also mean that the fluorescence observed in cassava starch was not due to the D-glucosyl structure.

However, the presence of free radicals in irradiated dextrans and amylopectin indicated that UV absorption occurred for these samples. Given the complex molecules present in cassava, competition could occur between several photochemical pathways. One pathway could relate to UV absorption by fluorescent chromophores excited at 290 and 360 nm in cassava starch. The other, leading to the formation of free radicals in starch, amylopectin and dextrin, could correspond to the breakage of glucose bonds present in all these samples. With this pathway, the D-glucose molecule would absorb UV irradiation (Philips and Rickards, 1969), thereby playing the role of a non-fluorescent chromophore.

Acknowledgements

The authors wish to thank C. Genot (Institut National de la Recherche) for assistance in recording and interpreting fluorescence spectra.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF UV-IRRADIATED STARCHES

Andréa C. Bertolini^{1, 2}, Christian Mestres¹ and Paul Colonna²

¹ Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement,
TA 70/16- rue Jean-François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France.

² Institut National de la Recherche Agronomique, Rue de la Géraudière, B.P. 1627, 4416 Nantes,
France.

Accepté pour publication dans *Starch*

Summary

This study evaluated the effect of added lactic acid and/or UV irradiation on the depolymerization and rheological properties of cassava and corn starches. Lactic acid addition and UV irradiation decreased the intrinsic viscosity of corn and cassava starches, and lactic acid decreased paste viscosity in both starches. The paste viscosity of cassava (but not corn) starch was also reduced after UV irradiation. Acidification and UV irradiation increased expansion volume during the baking of cassava (but not corn) starch dough. The baking expansion of cassava starch may be due to its high swelling capacity and solubility resulting from molecular degradation after acidification and irradiation. For corn starch, high gelatinization temperature and internal lipids could interfere with starch leaching and thus delay the decrease in viscosity and inhibit dough expansion.

Keywords: sour cassava starch, UV irradiation, lactic acid, baking, expansion.

1. Introduction

Sour cassava starch (*Polvilho azedo*) is a natural fermented, sun-dried starch used to prepare expanded snacks and biscuits. Fermentation and sun-drying of cassava starch changes its rheological properties, decreasing paste viscosity and increasing expansion ability during baking (Camargo et al., 1988, Mestres et al., 1997).

Granule damage due to the fermentation and sun-drying process might affect expansion ability (Mestres et al., 1997). Sour cassava starch results from lactic fermentation that produces mainly lactic acid. However, acidification of cassava starch with lactic, acetic, or butyric acid (Cardenas and Buckle, 1980, Camargo et al., 1988, , Plata-Oviedo and Camargo, 1998), followed by oven-drying, does not increase expansion during baking. Similarly, amylase degradation (Camargo et al., 1988) and natural lactic fermentation (Mestres et al., 1997) have failed to improve expansion. Thus, it has been suggested that the expansion of sour cassava starch results at least in part from starch degradation during successive fermentation and sun-drying (Nunes, 1994, Dufour et al., 1996, Mestres et al., 1997, Plata-Oviedo and Camargo, 1998). It is also noteworthy that fermented and sun-dried corn starch shows no expansion during baking (Mestres et al., 2000).

On a laboratory scale, the acidification of cassava starch with lactic acid, followed by UV exposure, has improved dough expansion (Nunes, 1994, Dufour et al., 1996, Bertolini et al., 1998). However, the particular effects of fermentation (or organic acid addition) and sun-drying (or UV treatment) on the functional properties of starch are not clear, and the influence of the starch source has not been definitely established.

The purpose of this study was to determine the effect of lactic acid addition and/or UV irradiation on the rheological properties of cassava and corn starches.

2. Materials and Methods

2. 1. Acidification and irradiation of starch samples

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch was obtained in two batches from Lorenz Co. Ind. (São Paulo, Brazil), and corn starch from Roquette Frères (Lestrem, France). Sour cassava starch (Lorenz Co. Ind.) was used as reference. Corn and cassava starches were both allotted for acidification and control purposes. For acidification, obtained with 0.24 M lactic acid solution (dilution from Sigma #L1250 lactic acid; purity 98%), final starches moisture content

was calculated as 50%. The final lactic acid content was 20 g.Kg⁻¹ starch (db). Humidified samples were maintained for 10 min at room temperature and oven-dried at 25°C.

Control and acidified cassava (first batch) and corn starches were exposed to UV light from a mercury vapor lamp (HPK 125 W; Philips, 1.15 A, 125 V, emission spectrum 200-600 nm) for 16 h (UV-emitted energy of 772 J.cm⁻²) in a closed reactor with a rotating plate and air circulation. Samples of the second batch of cassava starch were subjected to irradiation by two other light sources, which were also used in a static reactor: 4 UV lamps with a discrete emission spectrum at 254 nm (UV-emitted energy of 533 J.cm⁻² for 24 h) and 3 UV black lamps with a continuous emission spectrum (maximum at 360 nm; UV-emitted energy 204 J.cm⁻² after 24 h). The moisture contents of non-irradiated and irradiated samples were determined by oven-drying at 130°C for 2 h. All experiments were repeated three times.

2. 2. Starch depolymerization

Intrinsic viscosity of starch samples was measured with viscosimetric micro-Ubbelohde tubes, at 35°C in 0.2 N KOH, with a solvent flow time of 50 s. Samples (50-60 mg) were suspended in 2 ml of 1.0 N KOH solution, stirred continuously for 7 days at room temperature, diluted at 0.2 N KOH with continuous stirring for 4 h, and filtered (Millipore, 5.0 µm). All measurements were performed in duplicate.

2. 3. Rheological properties

Starch paste viscosity was measured using a Rapid Visco Analyser (Newport Scientific, Australia): 2.0 g (db) of the sample was dispersed in 0.2 M phosphate buffer, pH 7.0 (total mass: 28 g), using an Ultraturax (T25, Ika, Germany). The temperature profile was 35°C for 2 min, heating to 95°C for 10 min, holding at 95°C for 5 min, and cooling to 50°C for 7.5 min (Mestres and Rouau, 1997). All measurements were performed in duplicate.

2. 4. Expansion capacity

Loaf expansion was evaluated by measuring the specific volume obtained after baking. The dough was prepared with 30 g (db) of starch, mixed with 0.394 g of hydroxy-propyl-methylcellulose (Sigma #H 7509), and the mass was completed with water to a total of 50 g. A Minorpin mixer (Henry Simon, England) was used to mix the sample for 6 min. The dough was divided into two parts, weighed and baked at 290°C for 27 min. The specific volume

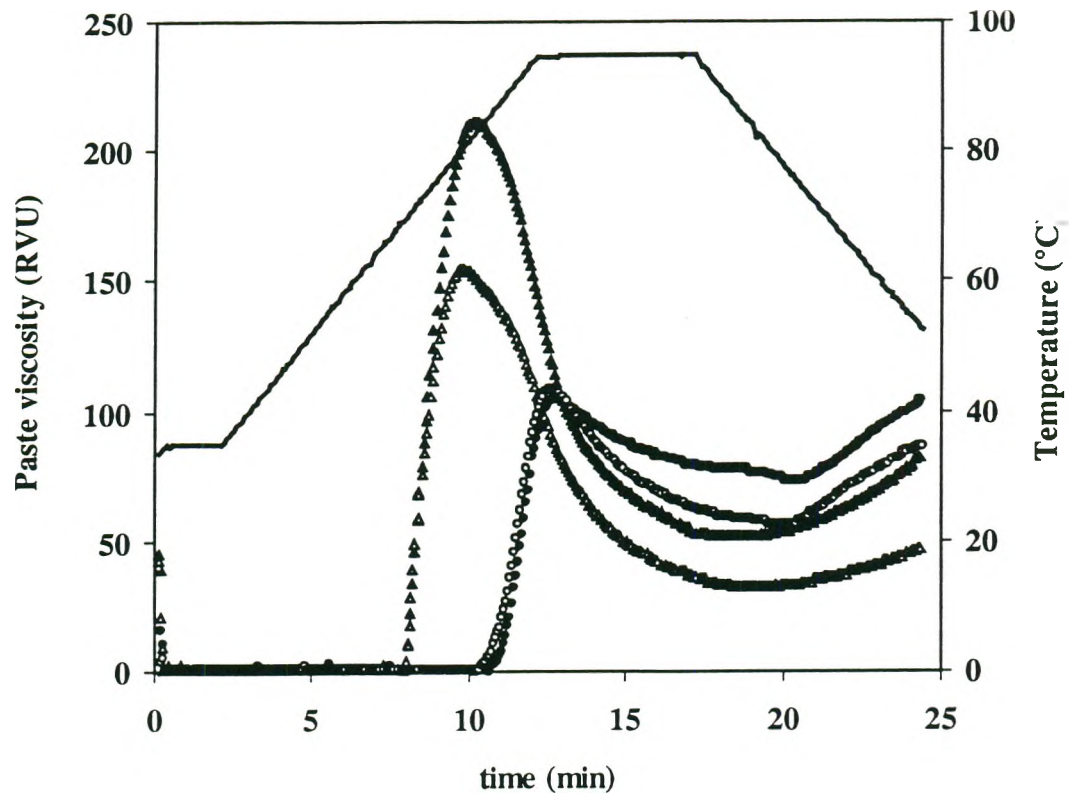


Fig. 1. Paste viscosity of non-irradiated and irradiated samples. ▲ cassava starch; Δ irradiated cassava starch; ● corn starch; ○ irradiated corn starch; – temperature

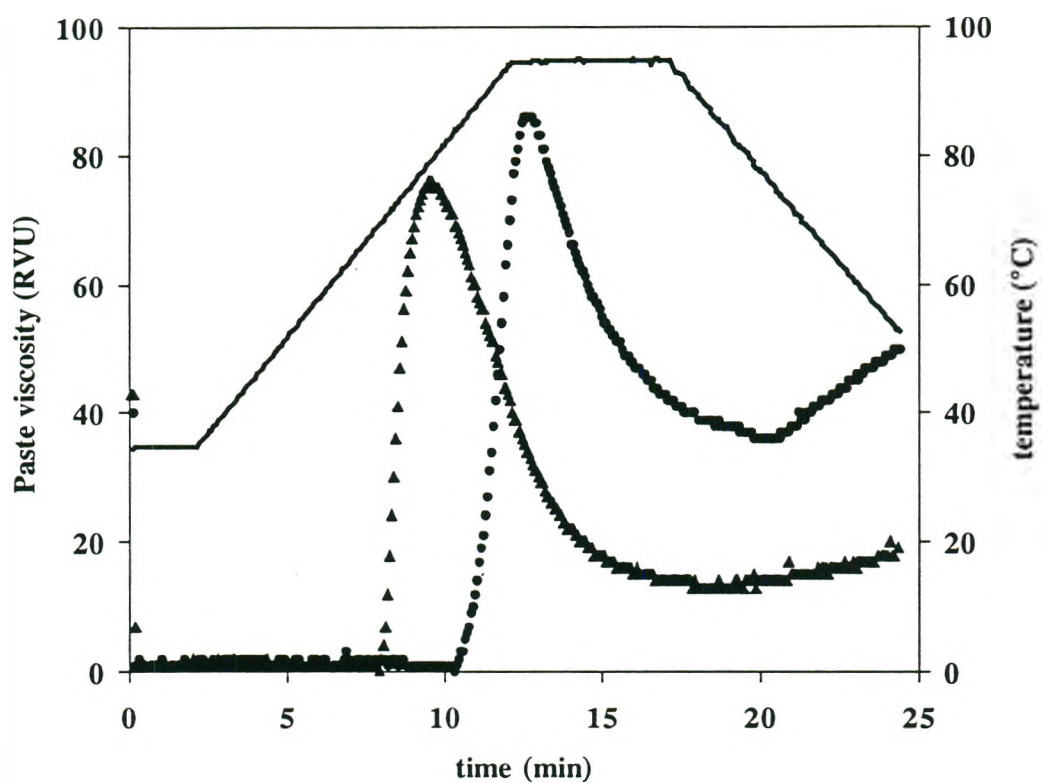


Fig. 2. Paste viscosity of acidified and irradiated samples. ▲ acidified and irradiated cassava starch; ● acidified and irradiated corn starch; – temperature

($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) was calculated by rape seed displacement. All measurements were performed in duplicate.

3. Results

3. 1. Starch depolymerization.

For both starches, the reduction in intrinsic viscosity resulted from both acidification and UV irradiation. The intrinsic viscosity of corn starch decreased from 146 ml.g^{-1} (native starch) to 127 ml.g^{-1} after acidification and to 123 ml.g^{-1} after irradiation. Acidified and irradiated corn starch had a final intrinsic viscosity of 83 ml.g^{-1} .

After acidification, the intrinsic viscosity of cassava starch decreased from 169 to 147 ml.g^{-1} and 183 to 154 ml.g^{-1} respectively, for the first and second batches. The intrinsic viscosity of cassava starch samples irradiated with 254 nm was lower (154 ml.g^{-1}) than for samples irradiated with 360 nm lamps (173 ml.g^{-1}). For the irradiated samples with mercury vapor lamp, irradiation was more effective for the decrease in intrinsic viscosity than in acidification (from 169 to 113 ml.g^{-1} for native starch and from 147 to 99 ml.g^{-1} for acidified starch). The intrinsic viscosity of sour cassava starch was 85.3 ml.g^{-1} .

3. 2. Paste viscosity

The pasting temperature of native cassava starch was 72°C , and peak viscosity at 83°C was 190 RVU. For corn starch, pasting temperature was 89°C , and hot paste viscosity at 94°C showed a maximum of 108 RVU.

There was no significant change in pasting and peak viscosity temperatures after acidification or UV irradiation, regardless of the starch source used (Fig. 1 and 2). However, acidification produced a significant reduction in paste viscosity for both starches, and the decrease in peak viscosity was more marked. After acidification, peak viscosity decreased from 190 to 92 RVU and from 108 to 78 RVU respectively in cassava and corn starches (Table I). After mercury vapor light irradiation, peak viscosity for cassava starch decreased from 190 to 141 RVU. Irradiated corn starch showed no reduction in peak viscosity (Fig. 1). After acidification and irradiation, peak viscosity was higher for corn than cassava starch (Fig. 2), whereas the opposite was observed for the viscosity of native starches (Fig. 1). Sour cassava starch showed a lower viscosity than acidified and irradiated cassava starches (Fig. 3).

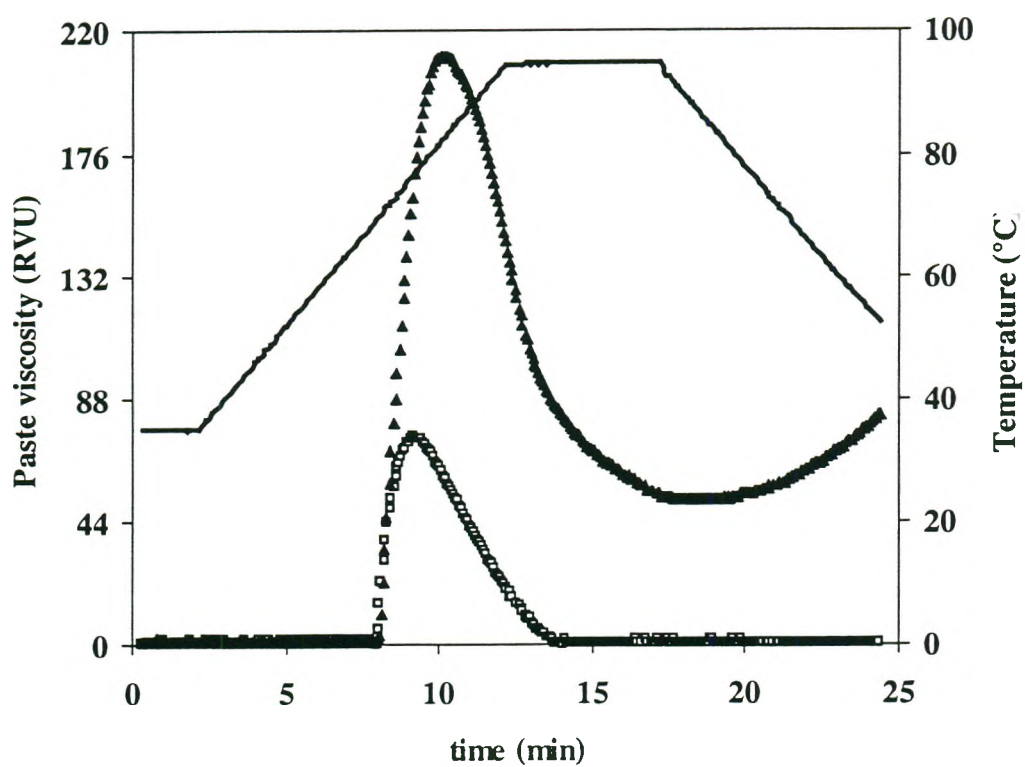


Fig. 3. Paste viscosity of native and sour cassava starches.

▲ cassava starch, □ sour cassava starch; – temperature

A significant difference (at the 1% level) was observed for starch origin, acidification and UV irradiation, as well as a significant interaction between these three factors (Table I). For cassava starch, both mercury vapor (more effective) and 254 nm lamps induced a significant decrease in peak viscosity; whereas no significant decrease was observed for samples irradiated at 360 nm (Table II).

3. 3. Expansion properties

For cassava starch, acidification induced a significant increase in loaf volume at the 5% level (7.5 to 8.4 cm³.g⁻¹), whereas the volume increase resulting from UV irradiation (vapor mercury lamp) was significantly higher at the 1% level. However, no loaf volume increase was observed for corn starch after acidification or UV irradiation (Table I). A significant interaction was observed between the starch factor and technological parameters.

For irradiation at 360 nm, average loaf volume increased from 7.5 to 8.5 cm³.g⁻¹ for native samples and from 8.4 to 11.1 cm³.g⁻¹ for acidified samples. For irradiation at 254 nm, loaf volume increased from 7.5 to 9.0 cm³.g⁻¹ for control samples and from 8.4 to 11.4 cm³.g⁻¹ for acidified samples. No significant difference was observed between the loaf volume of irradiated cassava starch at 254 nm and 360 nm (Table II). Cassava starch irradiated with the mercury vapor lamp showed higher expansion properties than other irradiated samples, i.e. an increase from 7.5 to 9.3 cm³.g⁻¹ and from 8.4 to 13.2 cm³.g⁻¹ for native and acidified samples respectively. These values remained lower than for sour cassava starch (18.4 cm³.g⁻¹).

4 Discussion

Lactic acid treatment reduced the paste viscosity of corn and cassava starches, as observed in previous reports for corn starch after treatment by lactic acid and/or sulfite (Shandera and Jackson, 1996) and for cassava starch after acid fermentation (Numfor et al., 1995) or lactic acid treatment (Camargo et al., 1988). This suggests that starch is degraded by lactic acid. High starch solubilization of sour cassava starch has been attributed to higher amylopectin solubilization (Mestres et al., 1997), which presumably induces a softening of swollen starch ghosts during pasting. In addition, amylopectin is considered to be more soluble than amylose when starch is subjected to the action of lactic acid (Shandera and Jackson, 1996). However, our results were not informative about a preferential degradation of amylose or amylopectin.

Table I. Peak viscosity and loaf volume of cassava and corn starches after and before acidification and light exposure.

	Peak viscosity (RVU) •		Specific volume (cm ³ .g ⁻¹ db)	
	Cassava starch	Corn Starch	Cassava starch	Corn starch
Native starch	190	108	7.5	4.0
Acidified starch	92	78	8.4	3.2
Irradiated starch	141	107	9.3	4.0
Acidified and irradiated starch	70	79	13.2	4.9
Starch factor (SF)	154.06 **		203.10 **	
Acidification factor (AF)	553.97 **		10.05 *	
Light exposure factor (LEF)	54.24 **		28.60 **	
Interaction SF x AF	131.90 **		9.25 *	
Interaction SF x LEF	52.73 **		9.25 *	
Interaction AF x LEF	8.61 *		8.87 *	
Interaction AF x SF x LEF	6.89 *		ns	
Standard error of residual (degree of freedom)	4.8 (8)			

• Rapid Visco Analyser units

** significant level at 1% for the Tuckey Test

* significant level at 5% for the Tuckey Test

Table II. Peak viscosity and loaf volume of acidified and irradiated cassava starches *.

Acidification	Peak viscosity (RVU)† •	Specific volume (cm ³ .g ⁻¹ db) ‡	Light Exposure	Peak viscosity (RVU)†† •	Specific volume (cm ³ .g ⁻¹ db) ‡‡
Non-acidified	183 a	8.1 a	Not exposed	173 a	7.5 c
Acidified	107 b	10.8 b	360 nm	158 ab	9.8 b
			250 nm	139 b	9.2 b
			Mercury vapor	109 c	11.3 a
			(200-600 nm)		

* Different characters for the same column show a significant difference at 1%.

• Rapid Visco Analyser units

† Differential minimum standard for the Tuckey Test: 0.71

†† Differential minimum standard for the Tuckey Test: 1.35

‡ Differential minimum standard for the Tuckey Test: 11.38

‡‡ Differential minimum standard for the Tuckey Test: 21.72

UV irradiation markedly decreased the paste viscosity of cassava starch, showing a maximal reduction with the mercury vapor lamp. However, UV irradiation did not change the rheological properties of corn starch. These results are not concordant with those of a previous study (Fiedorowicz et al., 1999) which found a decrease in viscosity from 90 to 65 RVU after UV irradiation of a corn starch suspension.

It has been suggested that expansion is related to starch swelling (Mestres et al., 2000) attributable to amylopectin (Tester and Morrison, 1990). Moreover, amylose-lipid complexes are considered to inhibit swelling (Tester and Morrison, 1990), and the lesser disruption of starch granules during gelatinization is supposedly due to lipid surface coating (Eliasson and Miezi, 1981). Thus, the decrease in the pasting viscosity of UV-irradiated cassava starch samples could result from a decrease in swelling due to partial depolymerization of amylopectin and/or amylose in amorphous regions. The unchanged paste viscosity of irradiated corn starch could result from an inhibition of swelling induced by amylose-lipid complexes.

For cassava starch, variations in loaf volume and peak viscosity were directly influenced by photochemical treatment. The significant interaction between acidification and UV irradiation (Table II) indicated a possible synergy between these two factors. Moreover, a high negative correlation was observed between cassava starch loaf volume and peak viscosity ($r^2=0.89$) (Fig. 4).

Although UV depolymerization occurred for both starches, the effects of this degradation were only apparent at high temperature and in the presence of water, i.e. during starch swelling, gelatinization and melting. Thus, the expansion mechanism of cassava starch could be due to earlier gelatinization than for corn starch, in association with granule rupture during baking due to lower swelling power.

In the case of cassava starch, depolymerization favored baking expansion (Fig. 5). A simplified model of bubble growth in a viscoelastic matrix, similar to the one employed by Kokini et al. (1992) for extruded products, showed that the rate of expansion was correlated with the $\Delta P/\eta$ ratio, where ΔP is the pressure differential between the bubble and the atmosphere and η the shear viscosity of the melt. Since bubble growth during expansion is inversely correlated with molecular weight of the matrix, the decrease in intrinsic viscosity resulting from acidification and UV irradiation could be responsible for the increased expansion of acidified and irradiated samples.

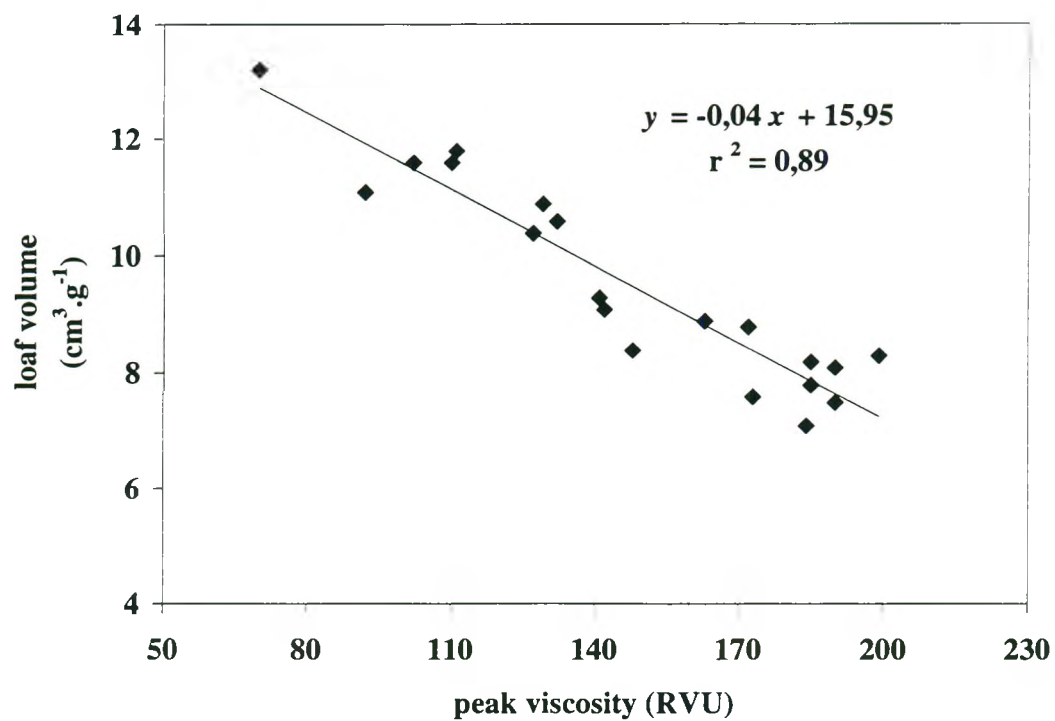


Fig. 4. Correlation between peak viscosity and loaf volume in cassava starch.

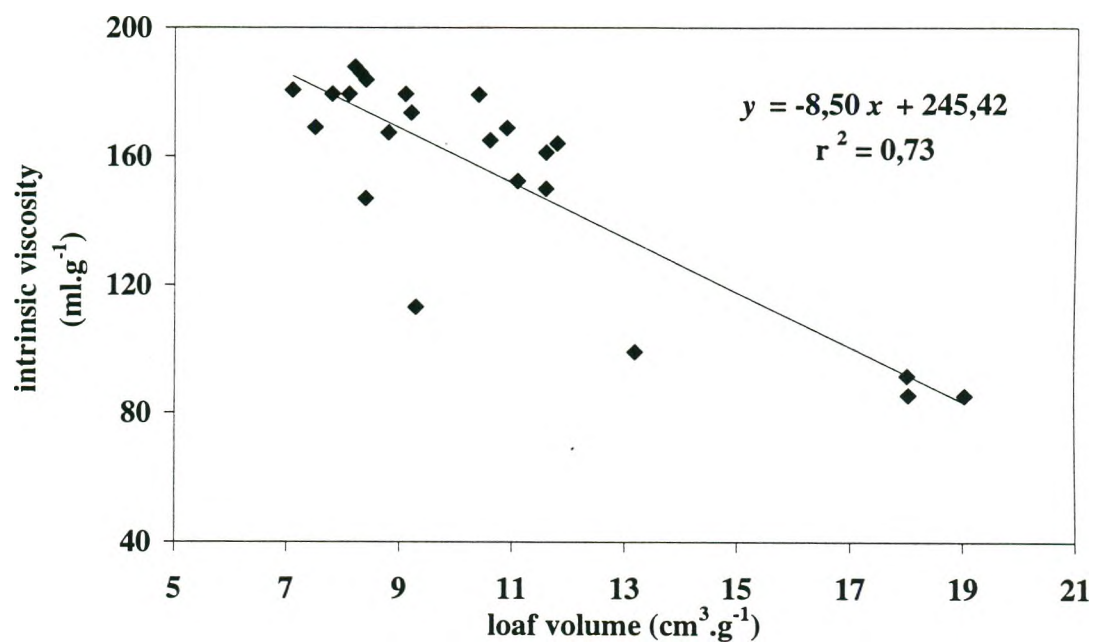


Fig. 5. Correlation between intrinsic viscosity and loaf volume in cassava starch.

Thus, the expansion mechanism of sour cassava starch may be similar to that of extruded products, i.e. the driving force would be water evaporation, and cell expansion would be governed mainly by dough-crust viscosity. However, internal lipids could prevent the expansion of corn starch and limit its disorganization, even when partly degraded. Moreover, the higher gelatinization temperature and lower swelling of corn starch could delay the decrease in matrix viscosity of baking dough and prevent expansion.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Brazilian Ministry of Education for research funding.

VI. COMPREHENSION DU MECANISME D'EXPANSION DU POLVILHO AZEDO

Pour comprendre l'expansion du Polvilho azedo, l'étude des modifications structurales de l'amidon de manioc au cours de la fermentation et du séchage ne doit pas être dissociée de l'analyse des mécanismes qui ont lieu lors de la cuisson. Cette seconde partie du travail a pour but d'identifier les facteurs physiques responsables de l'expansion du Polvilho azedo pendant sa cuisson.

Une étude comparative entre la fécule de manioc, l'amidon de maïs et le Polvilho azedo au cours de la cuisson, avec une attention particulière aux événements qui ont lieu lors de l'expansion, a été menée (Article 4). La démarche est fondée sur la simulation des modifications subies par les amidons pendant la cuisson, en combinant les méthodes d'analyse termogravimétrique (ATG), analyse enthalpique différentielle (AED) et analyse thermomécanique dynamique (ATMD). L'évaluation des gaz libérés lors de l'expansion est faite par spectrométrie de masse. La perte de poids pendant la cuisson est enregistrée par une balance couplée à un dessiccateur infra-rouge et les températures du cœur du pâton par l'insertion d'un thermocouple. L'expansion est évaluée par une comparaison visuelle des photographies prises à interval de 2 minutes au cours de la cuisson (Annexe 5).

La vapeur d'eau est le principal gaz libéré au cours de la cuisson et les quantités de CO₂ sont négligeables par rapport à la quantité vapeur d'eau libérée. La température de l'amidon de manioc au cours de la cuisson ne diffère pas significativement de celui du Polvilho azedo (maximum 100°C). En revanche, les températures de l'amidon de manioc et du Polvilho azedo sont significativement plus élevées que celle de l'amidon de maïs (maximum 79°C). L'expansion de l'amidon de manioc a lieu lorsque la température de la matrice est équivalente à la température de gélatinisation-fusion de l'amidon (70-95°C). Le Polvilho azedo présente une importante réduction du module viscoélastique de la matrice avant l'expansion. Après la cuisson, l'observation microscopique montre que les grains de Polvilho azedo perdent leur intégrité granulaire (Annexe 6). L'observation en lumière polarisée des pâtons disposés sur une plaque chauffante permet la visualisation de la croissance des bulles, qui a lieu une fois que l'amidon de manioc gélatinisé forme une matrice fondu homogène. La coalescence des bulles conduit à la formation d'une structure alvéolaire (Annexe 7). En revanche, les pâtons de l'amidon maïs présentent une perte de humidité non homogène au cours du chauffage, ce qui limite la gélatinisation et la croissance de bulles. Les résultats démontrent que la température et l'humidité au cours de la cuisson, ainsi que les propriétés thermomécaniques de la matrice, sont les principaux facteurs responsables de l'expansion du Polvilho azedo.

**RELATIONSHIP BETWEEN THERMOMECHANICAL PROPERTIES
AND BAKING EXPANSION OF
SOUR CASSAVA STARCH (*POLVILHO AZEDO*)***

Andréa C. Bertolini ^{1,2}, Christian Mestres ¹, Denis Lourdin²,

Guy DellaValle², Paul Colonna^{2†}

¹ Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement,
Avenue Agropolis, B.P. 5035, 34032 Montpellier, France.

² Institut National de la Recherche Agronomique, Rue de la Géraudière, B.P. 71.627, 44.316
Nantes, France.

Tel: 33 (0) 2 40 67 50 38

Fax: 33 (0) 2 40 67 50 66

e-mail address: colonna@nantes.inra.fr

Soumis pour publication dans *Journal of the Science of Food and Agriculture*

* Part of this paper was presented during the International Meeting "Starch 2000" organised by The Royal Society of Chemistry, in Cambridge, UK, 27-29 March 2000.

† Corresponding author

ABSTRACT

The factors involved in the baking expansion of native and sour cassava starch doughs were compared with those of native corn starch. Unlike corn starch dough, native and sour cassava starch doughs showed expansion properties during baking. Storage modulus E' decreased for cassava starch doughs before baking expansion, but remained unchanged for corn starch dough. Expansion during the baking of sour cassava starch was attributed to water vaporisation and the fluidity of starch paste. The fact that temperature and weight loss variations at adequate water contents were significantly greater for cassava than corn starch dough is indicative of the important role played by starch melting in expansion. Expansion ability could be correlated with changes in the thermomechanical properties of dough-crumbs when close to the starch melting temperature.

Keywords: sour cassava starch, thermomechanical properties, rheological properties, baking, expansion, *Polvilho azedo*.

INTRODUCTION

Polvilho azedo is a natural lactic-fermented and sun-dried sour cassava starch with characteristic expansion properties during baking. This traditional product, which is used in Brazil and Colombia in snacks and cheese bread, seems suitable for the preparation of gluten-free breads for gluten-intolerant individuals. During sour cassava starch processing, lactic fermentation and sun-drying induce macromolecular degradation of cassava starch and decrease its pasting viscosity (Camargo et al., 1988; Plata-Oviedo and Camargo, 1998). These modifications are related to the baking ability of sour cassava starch, although the mechanism responsible for expansion is still unknown.

The baking process for starchy products consists in dough expansion, involving the transformation of predominantly liquid dough into solid bread crumb and the formation of a foam structure with separate gas cells within a sponge structure with interconnected cells (Bloksma, 1990). The major changes are the development of a partially open porous structure associated with density reduction, drying and surface colouring. Thus, bread crumb can be considered as a solid foam in which a large number of gas bubbles are stabilised by the formation of a more or less rigid crumb structure due to starch gelatinisation (Kokelaar et al., 1996) and water losses. The final result is a product with a cellular structure and peculiar mechanical properties (Piazza and Masi, 1997). Changes of this type have been described for cereal bread and doughs (Bloksma, 1990; Kokelaar et al., 1996; Chevallier et al., 2000), but not for sour cassava starch dough.

Expansion is caused by excess pressure in gas cells (Bloksma, 1990), resulting from an equilibrium between pressure increase within bubbles, gas permeability of bubble walls and matrix mechanical behaviour when rheological properties change (Chevallier et al., 2000). Adequate viscosity and a suitable heating rate are essential for expansion (Bloksma, 1990), indicating the importance of thermomechanical behaviour to overall expansion. Dynamic mechanical thermal (DMTA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis can provide essential information about thermomechanical events, expansion and mass changes during baking (Chevallier et al., 2000). In particular, DMTA shows the influence of temperature on rheological response and water-dough interactions in dough systems (Masi et al., 1998).

The purpose of this study was to identify the physical factors involved in the baking expansion mechanism of sour cassava starch through investigation of the behaviour of cassava and corn starches and their thermomechanical properties.

EXPERIMENTAL

Materials

Native and sour cassava (*Manihot esculenta*) starches were obtained from the Lorenz Co. (São Paulo, Brazil) and corn starch from Roquette Frères (Lestrem, France).

Intrinsic viscosity

The intrinsic viscosity of starch samples was measured using viscosimetric micro-Ubbelohde tubes at 35°C in 0.2 N KOH (solvent elution time: 60 s). All measurements were performed in duplicate.

Baking tests

Sour cassava starch, native cassava starch and corn starch doughs (4.0 g), all with moisture contents (MC) of 550 g.Kg⁻¹, were baked individually in an infrared desiccator (Precisa HA300): heating at 130°C for 3 min, holding at 130°C for 3 min and cooling at 50°C for 12 min. The desiccator scales was coupled to a computer that recorded weights during baking. Internal temperature was measured by a thermocouple located within the dough. Mean data for each 2 min were compared by Tuckey's test. Dough expansion, measured by mean diameter every 2 min, was scored on dough photographs using an arbitrary expansion scale in which "1" was the control score of samples showing no expansion. Four repetitions were performed for each sample.

TG/DSC analysis

Dough samples (MC 500 g.Kg⁻¹) were given a cylindrical shape (length ~5 mm; Ø 2 mm), frozen by immersion in liquid nitrogen and placed in the open pans of a TG/DSC (Setaram TG/DSC 111, Caluire, France). Dough weight loss and heat flow were measured during heating from 30 to 160°C at increments of 3°C.min⁻¹, and results were recorded using Setaram TG/DSC 111 software, version 3.19. Water and CO₂ dough losses were monitored using a mass spectrometer (Leybold Transpector SQX, Courtabouef, France) coupled to the TG/DSC. The results were recorded by SQX software, version 2.2 (Leybold Inficon Inc.). All measurements were performed in duplicate.

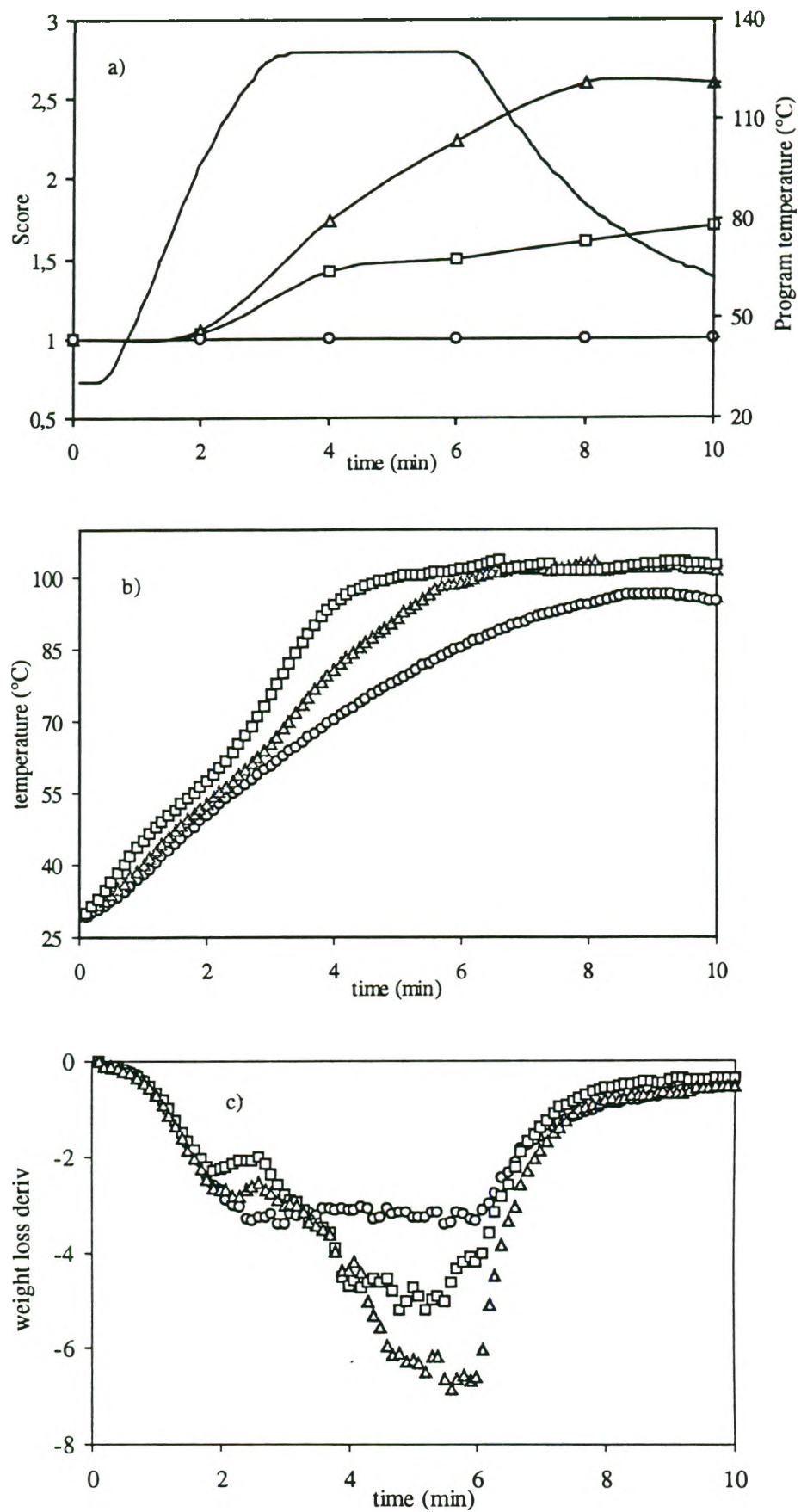


Fig. 1. **a)** Dough expansion during baking. **b)** Dough temperature during baking. **c)** Dough weight loss during baking. Δ sour cassava starch ; □ native cassava starch; ○ corn starch

DSC was performed with a Setaram DSC 121. The required amounts of water and starch (corresponding to MC of 500 and 800 g.Kg⁻¹) were weighed in stainless steel pans before sealing. For samples with moisture contents of 500 g.Kg⁻¹ pans were allowed to equilibrate overnight at 4°C. DSC runs were performed from 30 to 160°C at increments of 3°C.min⁻¹. Dry aluminium powder was used as reference.

DMTA analysis

Measurements in films and dough samples were performed on a Dynamic Mechanical Thermal Analyser (DMTA MKIV, Polymer Lab., Loughborough, UK), which allowed the effects of the macromolecular structure phase to be separated from those of the supramolecular level. Sour and native cassava starch and corn starch films were produced by starch (MC 400 g.Kg⁻¹) thermomoulding (Pinette Hydraulic Press, VS 35, Chalon sur Saône, France) at 135°C for 4 min (2.10⁷ Pa). Films (thickness ~ 0.55 mm) were conditioned at 25°C in $a_w = 0.57$ for 72 h, which gave a final moisture content of 130 g.Kg⁻¹. The sollicitation frequency in tension mode was set at 1 Hz, and heating at 3°C/min.

Dough starch patches (~0.45 g, MC 400 g.Kg⁻¹, thickness of 2.5 mm) were subjected to harmonic sollicitation in compression mode at 1 Hz, with a heating rate of 10°C.min⁻¹ (30-250°C). Sample thickness was assessed using a probe at the top of the sample (Chevallier et al., 2000).

For both films and patches, storage modulus (E') and low angle tangent ($\tan \delta = E''/E'$) were continuously recorded. Each sample was studied in triplicate.

RESULTS

Intrinsic viscosity

The intrinsic viscosity of native and sour cassava starches was 169 ml.g⁻¹ and 85.3 ml.g⁻¹ respectively and that of corn starch 146 ml.g⁻¹.

Baking tests

The expansion of cassava doughs began at 4 min and finished at 8 min of baking. Sour cassava starch dough had the highest expansion score (2.8) compared to native cassava starch dough (1.8). No detectable expansion was observed for corn starch dough (Fig. 1a). Maximum expansion for both cassava starches occurred at a temperature of 80 to 100°C (Fig. 1a and 1b).

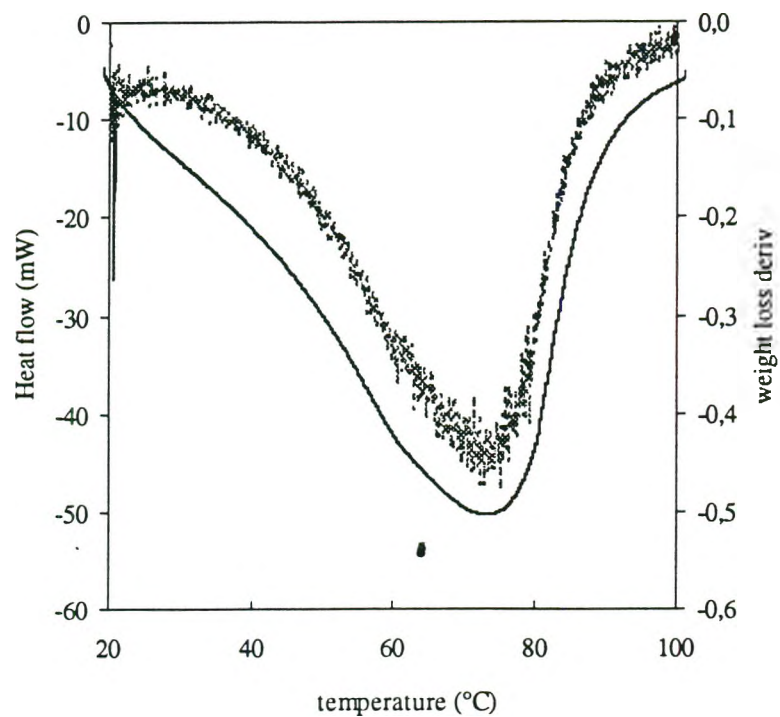


Fig. 2a. Heat flow and weight loss for the sour cassava starch.
 — Heat flow - - - Weight loss

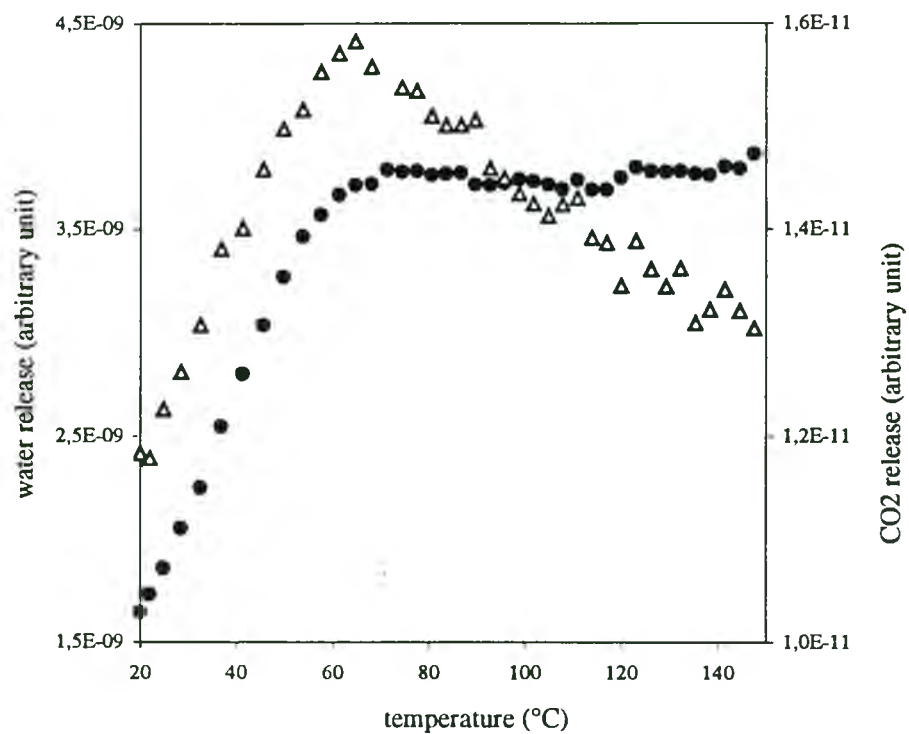


Fig. 2b. CO₂ and water release for the sour cassava starch.
 Δ CO₂ release ● water release

Dough temperature increased more rapidly for sour cassava and native cassava starches, particularly after 65°C (Fig. 1b), showing a heating rate of around 20°C.min⁻¹. For corn starch dough in the same conditions, the heating rate reached only 10°C.min⁻¹. After 6 min, the temperature of sour and native cassava starch doughs was significantly higher (1% level; mean standard deviation, $\sigma \pm 2.9$) than that of corn starch dough (Fig. 1b).

In the 65-75°C interval (3 min), a shoulder was observed just before the start of expansion (Fig. 1a) for the weight loss curve derivative of cassava starch samples (Fig. 1c). Maximum weight loss (Fig. 1c) occurred during the expansion phase (Fig. 1a), i.e. at 4-6 min. At 6 min, weight losses were significantly different (1% level; $\sigma \pm 1.2$) for all three samples. This time-point corresponded to water contents of 420-300 g.Kg⁻¹ and 420-260 g.Kg⁻¹ for native and sour cassava starch doughs, respectively. At the same time, the water content of corn starch dough ranged from 420 to 330 g.Kg⁻¹. Thus, sour cassava starch dough had the highest weight loss rate during baking (Fig. 1c) and showed a browning crust colour, whereas other samples remained colourless. Microscopy observation showed that corn starches remained birefringent after baking, whereas native and sour cassava starches appeared to be non-birefringent.

TG/DSC analyses

Maximum weight loss at 75°C occurred simultaneously with maximum heat flow (Fig. 2a), and weight loss was no longer apparent at 90-100°C. CO₂ release, like that of water, was of the same order for all three starch samples, although water release was 200-fold greater than CO₂ release (Fig. 2b). These observations were obtained in different conditions than those of the previous baking tests, i.e. the heating rate was lower (3°C.min⁻¹) and a stream of gas surrounded the sample. Samples were completely dry before expansion occurred.

For DSC analyses in sealed pans, the thermograms were similar for native and sour cassava starches. For cassava starches, the thermograms at 500 g.Kg⁻¹ showed two endotherms (P1 and P2), as previously reported (Garcia et al., 1997). Melting endotherms ranged between 47 and 95°C, with peak temperature at 60°C and an enthalpy of 16.5 J.g⁻¹ ($\sigma \pm 0.927$) for samples with 500 g.Kg⁻¹ water content. For excess water content (800 g.Kg⁻¹), the onset peak temperatures for sour cassava starch, native cassava starch and corn starch were 59°C, 58°C and 63°C respectively.

DMTA analyses

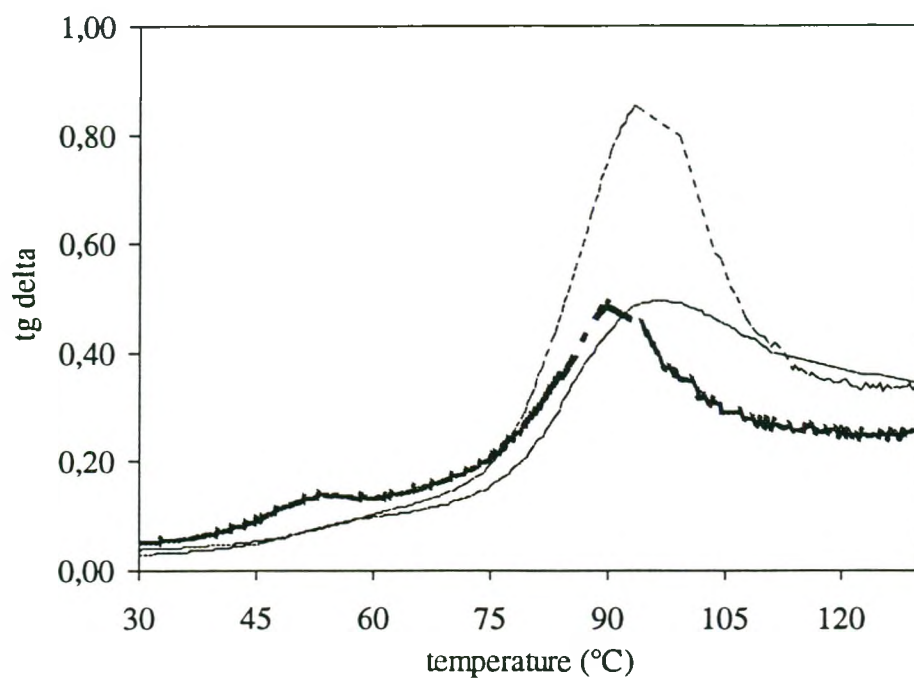


Figure 3. Tan delta curves obtained by DMTA.

— Corn starch - - - Native cassava starch - . - Sour cassava starch

Tan δ variations of starch films are shown in Fig. 3. The tan δ peak, which can be interpreted as the molecular mobility initiated by glass transition (T_g), appeared at 90-96°C for the three samples. This fits with classical T_g values in amorphous starches (92°C at 120 g.Kg⁻¹ dry matter) (Bizot et al., 1997). Temperature values were similar for all three samples.

For doughs, thickness remained constant until 110°C for the three samples (Fig. 4a), showing a slight decrease up to 130°C, which can be interpreted as shrinkage due to water loss. For cassava samples, thickness increased after 190°C, particularly for sour cassava starch (1.5 mm increase), clearly revealing the expansion phenomenon, as already observed during baking. As for TG/DSC analysis, this temperature could not be compared with baking expansion temperature because of the lower heating rate (3°C/min). Moreover, as transition temperatures were measured by a probe located above the sample in the oven, they did not indicate the actual levels within the sample.

The onset peak of the storage modulus, observed for native and sour cassava starch doughs, was more marked for the latter (Fig. 4b). This peak appeared at least 10°C before the beginning of expansion (Fig. 4c). No significant variation of the storage modulus (E') was observed for corn starch dough (Fig. 4b).

DISCUSSION

Three major factors are involved in the expansion of sour cassava starch during baking. First, a driving force is present that induces pressure increase and bubble growth. Secondly, thermal transitions modify dough thermomechanical properties, affecting rheological behaviour and dough expansion. Finally, water losses condition the crumb network, which depends on dough permeability.

For wheat dough, it is considered that the first expansion step occurs between 25 and 60°C, whereas the gas in cells is a combination of air trapped during mixing and water vapour (Wang and Sun, 1999). A mixture of water vapour and CO₂ plays an essential role in the driving force. For cassava starch dough as compared to wheat dough, less air is trapped during mixing with water in the matrix. Moreover, there is no fermentation step, so that no CO₂ is produced. In fact, released CO₂ can be considered as negligible compared to water losses (Fig. 2c). Thus, the driving force for expansion in cassava starch doughs can be attributed only to pressure increase by water vapour.

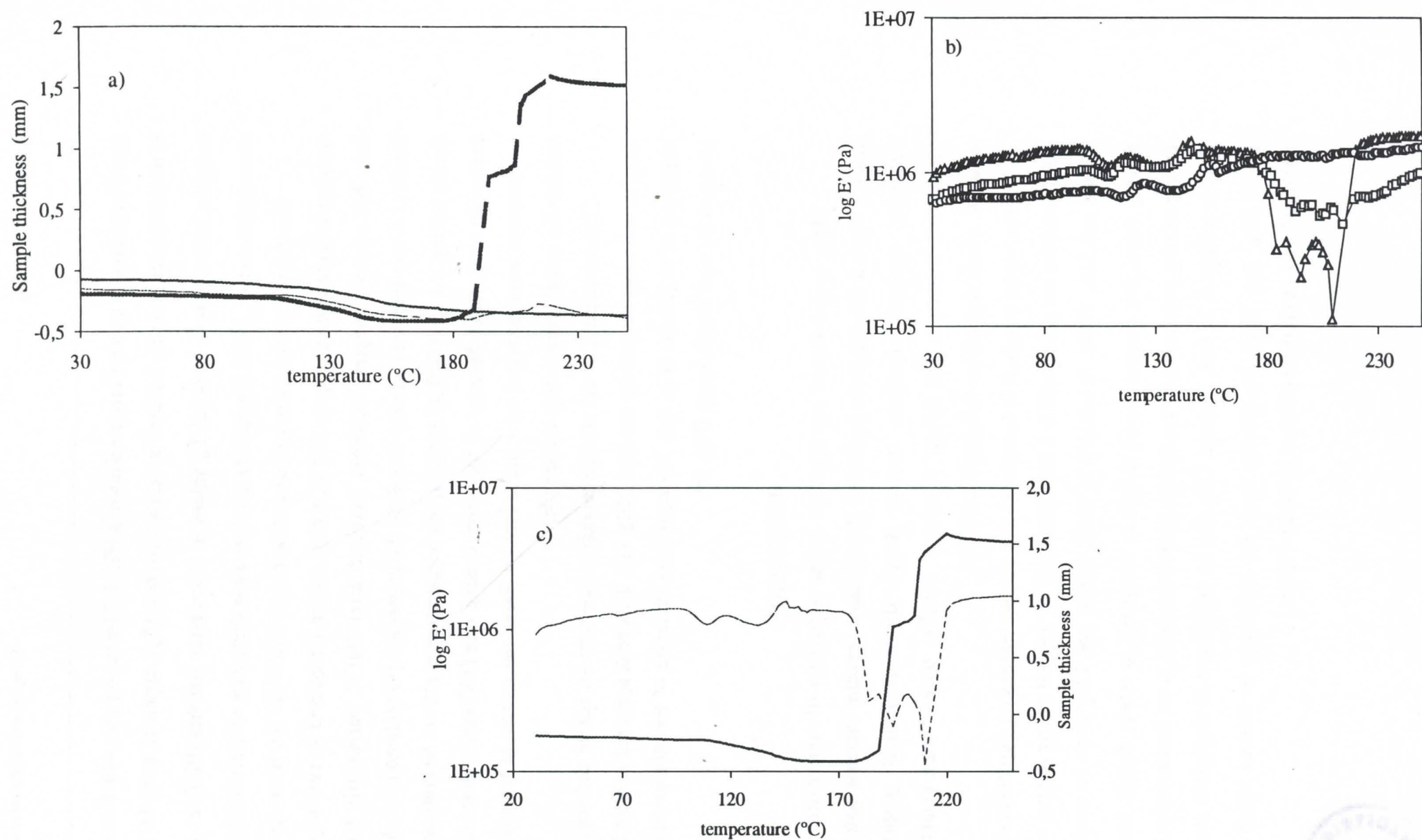


Figure 4. a) Sample thickness during kinetic temperature. — Corn starch - - - Native cassava starch - . - . Sour cassava starch b) Storage modulus of corn, cassava and sour cassava starches. Δ sour cassava starch \square native cassava starch \circ corn starch c) Modulus storage and displacement of sour cassava starch dough. — Sample displacement - - - Storage modulus (E')

When expansion began after 4 min of heating, MC was around 460-470 g.Kg⁻¹ and dough temperatures were 81 and 94°C for sour and native cassava starch doughs respectively (Fig. 5). For corn starch dough, with a similar moisture content (470 g.Kg⁻¹), the temperature was 70°C. This difference of temperature between samples clearly shows that temperature and moisture play an important role in expansion. The higher heating rate in cassava starch can be attributed to earlier starch melting. At 5 min, i. e. at maximum weight loss and expansion rate, the MC was 360 g.Kg⁻¹, 380 g.Kg⁻¹ and 390 g.Kg⁻¹ respectively for sour cassava starch, cassava starch and corn starch doughs. The melting temperature (T_m) for cassava starch at water contents of 360 and 380 g.Kg⁻¹ was 103 and 99°C respectively (Garcia et al., 1997) (Fig. 5), and the T_m of sour cassava starch was the same as that of cassava starch. The T_m for corn starch at MC 390 g.Kg⁻¹ was 120°C (Colonna and Bulleón, 1994) (Fig. 5). The thermal phenomena involved in the baking expansion of cassava starch could relate to the fact that internal dough temperature (91-101°C) was close to the starch melting temperature range (99-103°C) at appropriate moisture contents (360-380 g.Kg⁻¹). Molten or partially molten starches may form a viscoelastic matrix in which a bubble grows. The lack of expansion of corn starch dough could result from an internal dough temperature much lower (79°C) than corn starch melting temperature (122°C). In fact, corn starch remained birefringent after baking, which suggests that melting phenomena play an important role in the baking expansion properties of starch doughs and that the thermal characteristics of starch can partly account for the difference between cassava and corn starch behaviour during baking. Previous studies proposed that expansion of cassava dough could be correlated with starch swelling (Mestres et al., 2000).

The influence of starch melting on expansion could explain the shot down of modulus E' . However, temperature measurement on DMTA is not accurate enough to account for the difference in behaviour with native and sour cassava starches. According to a simplified model of bubble growth in a viscoelastic matrix, as suggested by Kokini et al. (1992) for extruded products, the rate of expansion is correlated with the $\Delta P/\eta$ ratio, where ΔP is the pressure differential between the bubble and the atmosphere and η the shear viscosity of the melt. Since sour cassava starch temperature during baking was the same as that of native cassava starch, only a lower dough melt viscosity could explain the higher expansion of sour cassava starch (as suggested for extruded products). In fact, fermentation and sun-drying induce depolymerisation of cassava starch. Sour cassava starch has proved to have lower

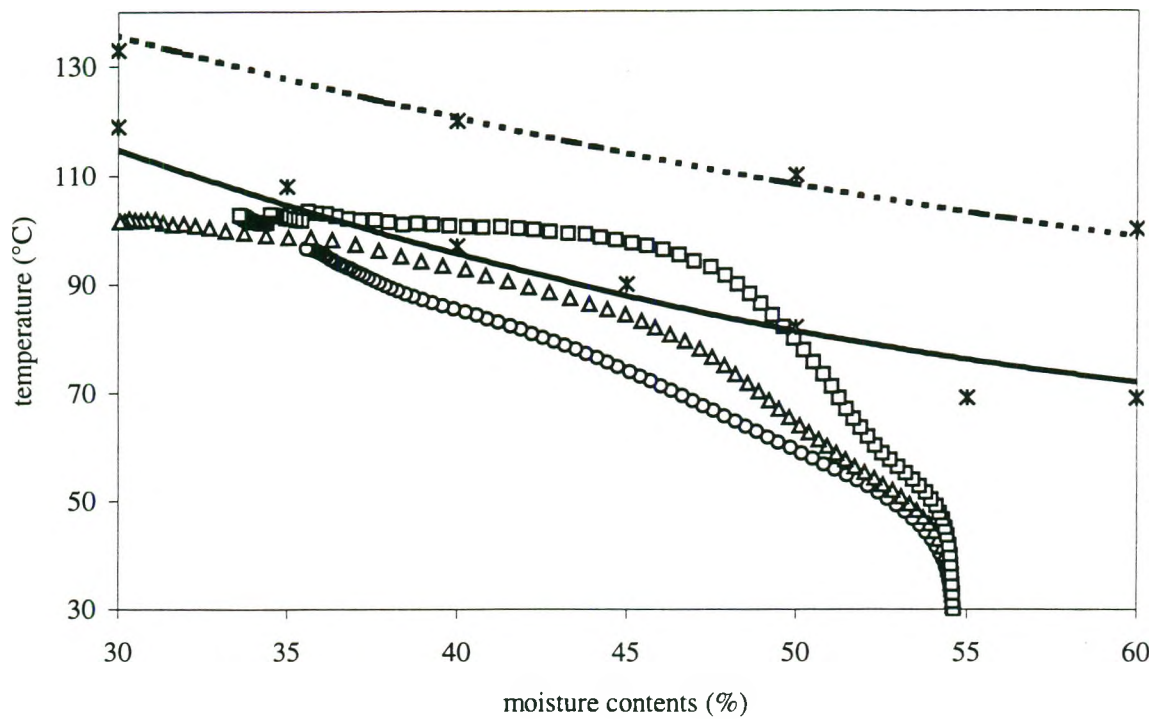


Figure 5. Internal dough temperature as a function of the moisture content and melting temperature of starches.

△ sour cassava starch

□ native cassava starch

○ corn starch

— Melting temperature of cassava starch (Garcia *et al.*, 1997)

- - - Melting temperature of corn starch (Colonna and Buleon, 1987)

intrinsic viscosity (85.3 ml.g^{-1}) than native cassava starch (169 ml.g^{-1}), and these values reflect differences in molecular weight. Moreover, for cassava starch, a high negative correlation has been observed between intrinsic viscosity and expansion. Thus, sour cassava starch is likely to have lower viscosity during baking than native cassava starch.

When the water in dough becomes superheated, vapour pressure increases within the rapidly expanding cells. During baking, water loss is related to dough porosity. The steam permeation rate and the drying rate increase with the formation of an alveolar structure, which is more developed for sour cassava starch crumb than for other starch dough samples. This could account for the higher weight loss rate of sour cassava starch dough during baking (Fig. 2c). The heating rate was also responsible for the earlier browning of dough during baking and the thinness of the crust. In fact, the kinetics of decreasing moisture contents is important for the browning phenomenon (Piazza and Masi, 1997).

Finally, the crumb network is achieved during the cooling period when surface temperature becomes lower than starch T_g . During this phase, most of the water has been evaporated, vapour pressure is stabilised, and the crust formed.

The basic mechanism of expansion of sour cassava dough could be as follows: expansion occurs with adequate water content when internal dough temperature is close to the melting temperature ($90\text{-}100^\circ\text{C}$). For cassava starches, when dough temperature is the same as that for water evaporation, dough moisture is sufficient to initiate the driving force. The reduction in E' modulus can be attributed to starch melting, which favours the bubble growth induced by the driving force. However, corn starch, which is not melted because of a lower dough temperature, would have a high viscoelasticity resistant to the driving force and expansion. Thus, it would seem likely that sour cassava starch has an expansion mechanism similar to that of extruded products, i.e. the driving force is water evaporation and dough-crumb viscosity governs cell expansion.

Acknowledgments

The authors are grateful to P. Graffin (Ecole National Supérieur de Chimie de Montpellier) for assistance in TG DSC analyses and to the Brazilian Ministry of Education for a research grant.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La dépendance des conditions climatiques au cours du séchage et la qualité irrégulière du Polvilho azedo sont les principaux obstacles à l'expansion des applications de cet amidon. La compréhension du rôle de la fermentation et du séchage solaire de la fécule de manioc est au premier rang dans la problématique de la maîtrise du processus de fabrication du Polvilho azedo. Identifier les modifications structurales de l'amidon au cours de la fermentation et du séchage solaire est un point crucial pour comprendre les facteurs qui modulent à l'expansion du Polvilho azedo. A ce jour, la dépolymérisation de l'amidon de manioc est admise comme une des principales conséquences de la fermentation et du séchage solaire (Dufour *et al.*, 1996; Mestres *et al.*, 1997). En revanche, la dépolymérisation acide ou enzymatique de l'amidon de manioc n'est pas suffisante pour conduire à l'expansion (Camargo *et al.*, 1988 ; Plata-Oviedo et Camargo, 1998). Le fait que la fermentation (ou l'addition d'acides organiques) suivie du séchage solaire soit indispensable pour conférer la propriété d'expansion (Nunes, 1994; Dufour *et al.*, 1996; Plata-Oviedo et Camargo, 1998) suppose un mécanisme de photodégradation, provoqué par l'irradiation UV/visible en combinaison avec l'action des acides organiques produits pendant la fermentation. Cette hypothèse repose sur l'existence d'un mécanisme lié à l'absorption de rayonnements lumineux par la fécule pendant le séchage solaire.

Ce travail avait pour objectif de définir les changements à plusieurs niveaux structuraux de l'amidon, aux stades de la fermentation et du séchage, ainsi que leurs incidences sur l'expansion et relier ces modifications structurales et les événements lors de la cuisson qui conduisent à l'expansion du Polvilho azedo.

La démarche expérimentale a consisté en deux volets complémentaires :

(i) une étude concernant l'aspect photochimique, ainsi que ses conséquences sur la structure et le comportement rhéologique de l'amidon. Le cœur de cette étape du travail a été, dans un premier temps, de valider l'hypothèse d'absorption de la lumière par les amidons. Ensuite, les conséquences d'un possible mécanisme de photodégradation sur des modifications structurales et rhéologiques de l'amidon ont été évaluées. Le rôle de la fermentation a été simulé par l'addition de l'acide lactique. Enfin, le lien entre les possibles mécanismes photochimiques existant dans la fécule de manioc, les modifications structurales de l'amidon et la conséquence de ces modifications dans l'expansion a été établi.

(ii) une étude sur le mécanisme d'expansion du Polvilho azedo lors de sa cuisson. Cette étape du travail a été réalisée par des simulations de cuisson, en concentrant l'approche sur les transformations de l'amidon responsables de l'expansion.

1 .Le rôle de la fermentation et du séchage dans l'expansion

1.1.L'absorption de la lumière par la fécula de manioc

Une des principales limites de la démarche est la difficulté en assurer une absorption et uniforme dans la surface et dans la population des grains d'amidon au cours de l'exposition UV. Cependant, l'absorption de la lumière par l'amidon de manioc a pu être mise en évidence par:

(i) la présence de composants fluorescents dans l'amidon natif.

Les spectres de fluorescence indiquent la présence de chromophores naturels de l'amidon de manioc, excitables à 290 et 360 nm. Ces chromophores sont photodégradés par exposition de 360 nm ou à l'exposition 200-600 nm. Des tels chromophores ne sont pas présents dans le Polvilho azedo, à la différence de l'amidon natif, indiquant que l'exposition solaire provoque aussi leur photodégradation.

La fluorescence observée ne peut pas être attribuée à la molécule de glucose ou à la chaîne polysaccharidique, puisque le glucose et l'amylopectine ne fluorescent pas. La fluorescence repose de ce fait sur la présence des composants naturels de la fécula de manioc. Cependant, la nature des tels composants demeure inconnue.

L'identification des composants fluorescents présents dans la fécula de manioc n'a pas été abordé dans ce travail. La difficulté réside dans la séparation et purification des composants fluorescents présents dans les amidons en très faibles quantités. Une stratégie d'identification des ces composants pourrait fournir des informations importantes sur leur contribution à la dépolymérisation de l'amidon.

(ii) la formation des radicaux libres après l'exposition UV.

La formation de radicaux libres dans des échantillons irradiés de fécula de manioc, d'amidon de maïs, de dextrines et amylopectine indiquent une absorption de la lumière par ces échantillons. Il est envisageable que la molécule de glucose présente des groupements capables d'agir comme des chromophores. Ces chromophores ne seraient pas fluorescents; en revanche, leur énergie d'excitation serait convertie en rupture des liaisons. Cette hypothèse est à relier aux propositions de Phillips (1969) où le groupe acétal en C₁ de la molécule de glucose

pourrait être un chromophore. En revanche, Peat et al. (1948) suggèrent que le mécanisme de photodégradation de l'amidon est initié par la rupture de la liaison C₂-C₃.

En conclusion, différentes voies d'absorption de la lumière par la fécule de manioc sont envisageables; une par des composants fluorescents, présents dans la fécule de manioc, et une autre par les groupements de la structure de glucose.

Identifier les groupements de la molécule de glucose qui jouent un rôle de chromophore permettrait de mieux comprendre leur véritable contribution dans l'absorption de la lumière. L'association des analyses infra rouge aux analyses de RPE avec spin trapping des dextrines irradiées peut être envisagée comme une stratégie pour l'identification des tels chromophores. La compréhension du rôle de chaque type de chromophore, fluorescents ou appartenant à la molécule de glucose, dans la photodégradation de l'amidon peut apporter des informations sur les voies réactionnelles et les produits secondaires formés au cours du séchage solaire, ainsi que le rôle de l'acide lactique dans la dégradation de l'amidon.

1.2. L'effet de l'irradiation UV sur la structure de l'amidon

L'étude menée a montré que l'absorption UV entraîne un processus de photodégradation de l'amidon. Cette photodégradation des amidons par les rayonnements UV est mise en évidence par la dépolymérisation et par la formation de radicaux libres.

La dépolymérisation, mesurée par la réduction de la viscosité intrinsèque et de la masse moléculaire, a lieu préférentiellement dans les parties amorphes du grain tandis que la structure cristalline demeure inaltérée. L'absence de nouvelles populations dans les profils de HPSEC/MALLS suggère une dépolymerisation aléatoire.

L'irradiation UV entraîne aussi un mécanisme de formation radicalaire. Les radicaux libres formés après l'exposition des amidons à la lampe à vapeur de mercure sont similaires à ceux induits par l'irradiation gamma et peuvent être identifiés comme radicaux type -RO_2^\bullet (Raffi et al., 1985). Cette observation permet de proposer que la photodégradation implique un mécanisme oxydatif. Les granules colorés par le réactif de Schiff, caractérisant la présence des groupements aldéhydiques, confirme la nature oxydative de la photodégradation.

La mise en évidence de l'existence d'une photodégradation dans l'amidon exposé aux UV confirme la nécessité d'une étape de séchage combinée à un traitement UV ou à l'exposition solaire pour le développement de la capacité d'expansion.

La dépolymérisation et la formation de radicaux libres sont observées aussi bien sur l'amidon de manioc irradié que sur l'amidon de maïs irradié. En revanche, les effets de

l'irradiation UV sur le comportement thermique sont observés seulement pour l'amidon de manioc; l'irradiation UV induit alors une réduction de la viscosité d'empois. La différence du comportement de l'amidon de maïs lors de gélatinisation peut être expliquée pour la présence des lipides. D'une part, il est possible d'envisager que la dépolymérisation UV implique un mécanisme oxydatif et que l'amidon de manioc est plus sensible aux oxydations (Paterson *et al.*, 1994) que l'amidon de maïs. Cette sensibilité pourrait être attribuée à l'absence de lipides (Tester et Morrison, 1990), qui seront oxydés préférentiellement à l'amidon. D'autre part, les complexes amylose-lipides sont des inhibiteurs du gonflement jouant un rôle protecteur dans la rupture lors de la gélatinisation (Tester et Morrison, 1990).

La mise en évidence de l'interférence des lipides dans la photodégradation doit être abordée dans des études plus approfondies sur la photochimie des amidons. La comparaison du comportement rhéologique entre amidons natifs et délipidés après l'irradiation UV peut être une stratégie envisageable.

1.3.Effet de l'acide lactique sur l'absorption de la lumière et sur la structure des amidons

L'acide lactique ne modifie pas le spectre d'absorption UV de l'amidon. En outre, les amidons non acidifiés absorbent les rayonnements UV; ces observations montrent que l'acide lactique n'est pas indispensable à l'absorption UV par l'amidon. En revanche, l'acide lactique accentue les effets de l'irradiation UV sur la dépolymérisation des amidons et intervient sur les propriétés rhéologiques, comme la consistance de l'empois. Son effet est remarquablement plus prononcé pour l'amidon de manioc que pour l'amidon de maïs. L'acide lactique n'intervient pas dans l'absorption UV des amidons, mais présente un effet synergique avec l'irradiation UV sur la réduction de la viscosité de l'empois de l'amidon.

En outre, l'acide lactique est dégradé par l'exposition UV. L'identification des produits secondaires formés à partir de la dégradation de l'acide lactique n'a pas été traitée dans cette étude. Cependant, l'identification des tels produits constituerait une avancée importante pour comprendre l'importance de la fermentation dans l'expansion du Polvilho azedo.

Le rôle des autres acides organiques produits au cours de la fermentation (principalement le propionique, le butyrique et l'acétique) sur l'absorption UV et sur le comportement rhéologique de l'amidon est aussi une question à élucider dans la compréhension du mécanisme d'expansion du Polvilho azedo.

2. Mécanisme d'expansion du Polvilho azedo

L'augmentation du volume d'expansion induite par l'irradiation est fortement corrélée à la réduction de la viscosité de l'empois des amidons de manioc. La réduction de la viscosité de l'empois des amidons irradiés est attribuée à la réduction du gonflement, résultant d'une dépolymérisation des régions amorphes.

A partir de la forte corrélation existante entre la réduction de la viscosité intrinsèque de l'amidon de manioc et sa capacité d'expansion, il est possible de conclure que l'hydrolyse est nécessaire pour l'acquisition de la propriété d'expansion. La dépolymérisation modifie les propriétés viscoélastiques de la matrice, favorisant la croissance des bulles. Le séchage solaire et la production des acides organiques, principalement l'acide lactique, entraînent la dépolymérisation de l'amidon de manioc. Les changements des propriétés thermomécaniques de la pâte se traduiront par une réduction du module viscoélastique pendant la cuisson. En effet, les propriétés fonctionnelles sont directement liées aux masses moléculaires (Kurz *et al.*, 1991; Patria, 1994).

Cependant, l'expansion et la réduction de la viscosité de l'empois sont observées uniquement pour l'amidon de manioc. L'hypothèse que l'expansion soit due uniquement à une dépolymérisation de l'amidon est donc remise en cause par le fait que l'amidon de maïs, bien que dépolymérisé, ne présente pas d'expansion. L'absence d'expansion dans les amidons hydrolysés par voie acide ou enzymatique (Camargo *et al.*, 1988 ; Plata-Oviedo et Camargo, 1998) vient corroborer l'invalidation de cette hypothèse. La présence des lipides dans l'amidon de maïs pourrait conduire à une restriction du gonflement des grains, par complexation avec l'amylose et inhibition de la solubilisation granulaire, en limitant l'entrée d'eau dans les grains.

Le phénomène d'expansion serait donc directement lié au comportement de grain d'amidon lors son gonflement. La température de gélatinisation-fusion de l'amidon joue un rôle primordial dans l'expansion du Polvilho azedo. L'absence d'expansion de l'amidon de maïs est due à l'écart entre la température du cœur du pâton (79°C) et la température de fusion de l'amidon de maïs dans les conditions d'humidité du travail (122°C). Il en résulte en une matrice trop rigide pour que l'expansion des bulles soit possible.

La force motrice responsable de l'expansion du Polvilho azedo est attribuable à l'évaporation d'eau; la contribution du CO₂ dans la formation des bulles est négligeable. Le phénomène d'expansion thermique du Polvilho azedo peut être interprété comme une conséquence de la fusion de l'amidon, conduisant à la formation d'une matrice viscoélastique qui permettrait le développement des bulles. Le mécanisme d'expansion du Polvilho azedo est

analogue à celui observé dans l'expansion des extrudés, où la force motrice est la vapeur d'eau.

La dépolymérisation de l'amidon, comme l'absence des lipides, peuvent jouer un rôle décisif dans les propriétés thermomécaniques du Polvilho azedo. De telles variables, associées à la température de gélatinisation de l'amidon de manioc, constituent les facteurs déterminants dans l'expansion du Polvilho azedo.

Les mécanismes responsables de l'expansion du Polvilho azedo s'inscrivent dans le cadre générique de ceux mis en évidence pour la panification classique et la cuisson-extrusion ; des variables telles que le comportement rhéologique de la phase fondue et la perméabilité de la matrice sont les prochaines questions à aborder. Ces études soulignent aussi le rôle des lipides complexables dans la technologie des produits céréaliers et l'importance des dynamiques de transitions de phase lors de l'expansion. Des méthodes assurant un suivi dynamique des phénomènes aux différentes échelles structurales sont à développer.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABAM, Associação Brasileira dos produtres de Mandioca do estado do Paraná. <http://www.abam.com/>. **2000**.
- Amon, M.; Denson, C. D. A study of the dynamics of the growth of closely spaced spherical bubbles. *Polym. Eng. Science* **1984**, 24, 1026-1034.
- Badrie, N., Mellowes, W. A. Cassava starch or amylose effects on characteristics of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) extrudate. *Journal of Food Science* **1992**, 57, 103-107.
- Banks, W.; Greenwood, C. T. The fractionation of laboratory-isolated cereal starches using dimethyl sulphoxide. *Starch* **1967**, 19, 394-398.
- Banks, W.; Greenwood, C. T. *Starch and its components*; Banks and Greenwood: Edinburgh University Press, **1975**.
- Baud, B.; Colonna, P.; DellaValle, G.; Roger, P. *Biopolymer Science: Food and Non Food Applications.*, Montpellier, France; INRA**1998**. Vol. 91, p 217-221.
- Bertolini, A. C.; Mestres, C.; Colonna, P.; Lerner, D.; Della Valle, G. Comprehensive studies of molecular changes occurring in sour cassava starch. In: *Biopolymer Science: Food and Non Food Applications*. Montpellier, France; INRA. **1998**. Vol. 91, p 87-91.
- Bielecki, J.; Wurmser, R. Uber die wirkung ultravioletter strahlen and starke. *Biochemische Zeitschrift* **1912**, 43, 154-164.
- Biliaderis, C. G.; Page, C. M.; Maurice, T. J.; Juliano, B. O. Thermal characterization of rices starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1986**, 34, 6-14.
- Bizot, H.; Le Bail, P.; Leroux, B.; Davy, J.; Roger, P.; Buléon, A. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. *Carbohydrate Polymers*. **1997**, 32, 33-50.
- Blanshard, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In *Starch : properties and potential*; T. Galliard, Ed.; John Wiley: Chichester, **1987**; pp 17-54.
- Bloksma, A. H. Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World* **1990**, 35, 228-236.
- Brabet, C. Etude des mécanismes physico-chimiques et biologiques responsables du pouvoir de panification de l'amidon fermenté de manioc. Thèse de Doctoract, Montpellier II, **1994**.
- Brabet, C.; G., C.; Dufour, D.; Raimbault, M.; Giraud, J. *Cassava flour and starch, Cali (Colombia)*; CIAT. **1996**, p. 241-246.

- Buléon, A.; Colonna, P.; Leloup, V. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries agricoles alimentaires* **1990**, 515-532.
- Buléon, A.; Le Bail, P.; Colonna, P.; Bizot, H. Phase and polymorphic transitions of starches at low and intermediate water contents. In *The properties of water in food ISOPOW 6*; S. Reid, Ed.; Blackie Academic & Professional: London, **1998a**; pp 160-178.
- Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* **1998b**, 23, 85-112.
- Caballero Vera, H.; Villafuerte, J.; Poats, S. V. Transfer and adaptation of colombian sour cassava starch technology to Uatappy cassava producer processors in Manabi, Ecuador. *African Journal of Root and Tuber Crops* **1997**, 2, 253-257.
- Camargo, C.; Colonna, P.; Buleon, A.; Richard-Molard, D. Functional Properties of Sour Cassava (*Manihot utilissima*) Starch: Polvilho Azedo. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1988**, 45, 273-289.
- Cardenas, O. S.; Buckle, T. S. Sour cassava starch production: a preliminary study. *Journal of Food Science* **1980**, 45, 1509-1528.
- Cereda, M. P. Tecnologia e qualidade do polvilho azedo. *Inf. Agropec., Belo Horizonte* **1987**, 13 (1), 63-68.
- Cereda, M. P. Padronização para ensaio de qualidade da fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). *Boletim da Sociedade Brasileira de ciencia e Tecnologia de Alimentos* **1983**, 17, 287-296.
- Cereda, M. P.; Nunes, O. L. S.; Westby, A. XVI International carbohydrate Symposium, Paris **1992**, p. 688.
- Champenois, Y.; Colonna, P.; Della Valle, G.; Renault, A. Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon dans le pain de mie. *Sciences des Aliments* **1995**, 15, 593-614.
- Chevallier, S. Modifications structurales des pâtes biscuitières au cours de la cuisson. Doctorat, ENSIAA, **1998**.
- Chevallier, S.; Colonna, P.; Della Valle, G.; Lourdin, D. Contribution of major ingredients during baking of biscuit dough systems. *Journal of Cereal Science* **2000**, 31, in press.
- Chinnaswamy, R.; Hanna, M. Macromolecular and functional properties of native and extrusion cooked corn starch. *Cereal Chemistry* **1990**, 67, 490-499.
- Chuzel, G.; Muchnik, J. La valorisation des ressources techniques locales. In *Alimentation technique d'innovation dans les régions tropicales*; J. Muchnik, Ed.; Harmattan: Paris, **1993**; pp 307-337.
- Cock, J. H. Cassava: new potential for a neglected crop. Washington, Westview Press, **1985**. 191 p.

- Colonna, P.; Bulleon, A. La cuisson extrusion. In *Transformation structurales de l'amidon*; G. D. P. Colonna, Ed.; Lavoisier: Paris, **1994**; pp 18-40.
- Colonna, P.; Doublier, J. L.; Melcion, J. P.; de Montredon, F.; Mercier, C. Extrusion-cooking and drum-drying of wheat starch I Physical and macromolecular modifications. *Cereal Chemistry* **1984**, *61*, 538-543.
- Colonna, P.; Mercier, C. Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. *Carbohydrate Polymers* **1983**, *3*, 87-108.
- Colonna, P.; Buléon, A.; Mercier, C. Physically modified starch. In *Critical reports on applied chemistry. Starch : properties and potential*; T. Galliard, Ed.; Blackwell Sci. Pub.: (USA), **1987**; pp 1-62.
- Colonna, P.; Mercier, C. Gelatinization and melting of maize and pea starchs with normal and high amylose genotypes. *Phytochemistry* **1985**, *24*, 1667-1674.
- Cooke, D.; Gidley, M. J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. *Carbohydrate Research* **1992**, *227*, 103-112.
- Couchman, P. R.; Karasz, F. E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperature. *Macromolecule* **1978**, *11*, 117-119.
- Defloor, I.; Nys, M.; Delcour, J. A. Wheat starch, cassava starch and cassava flour impairment of the breadmaking potential of wheat flour. *Cereal Chemistry* **1993**, *70*, 526-530.
- Della Valle, G.; Vergnes, B.; Colonna, P.; Patria, A. Relations between rheological properties of molten starches and their expansion by extrusion. *Journal of Food Engineering* **1997**, *31*, 277-296.
- Demiate, I. M.; Sanger, S. A.; Vogler, Z.; Cereda, M. P.; Wosiacki, G. Características de qualidade de amostras de Polvilho azedo produzido ou comercializado no estado do Paraná. *Arq. Biol. Tecnol.* **1997**, *40*, 321-330.
- Dufour, D.; Lafond; Lambert; Griffon *Valorisation du manioc*; CIRAD SAR: Montpellier, **1993**.
- Dufour, D.; Larssonneur, S.; Alarcon, F.; Brabet, C.; G., C. *Cassava flour and starch, Cali (Colombia)*; CIAT, **1996**. 133-142.
- Duprat, F.; Gallant, D.; Guilbot, A.; Mercier, C.; Robin, J. P. L'amidon. In: *Les polymères végétaux*; B. Monties, Ed. Gauthier-Villars: Paris, **1980**; 176-231.
- Eliasson, A. C.; Miezi, Y. On the possibility of modifying the gelatinization properties of starch by lipid surface coating. *Starch* **1981**, *33*, 231-235.
- Fanta, G. F., Burr, R. C., Doane, W. M., Russel, C. R. Graft polymerization of styrene onto starch by simultaneous cobalt -60 irradiation. *Journal of Applied Polymer Science* **1977**, *21*, 425-433.

- FAO Statistical data base. <http://apps1.fao.org/> **2000**.
- Farag Zaied, S. E., Abdel-Hamid, A.A., Attia, E.S.A. Technological and chemical characters of bread prepared from irradiated wheat flour. *Nahrung* **1996**, *40*, 28-31.
- Favier, J. C. Valeur alimentaire de deux aliments de base africains : le manioc et le sorgho. *Travaux et Documents* **1977**, 83-115.
- Ferdinand, J. M. Structure formation by carbon dioxid injection in extrusion cooking. *Journal of Food Engeneering* **1990**, *11*, 209-224.
- Fiedorowicz, M.; Tomasick, P.; Lim, S. T. Molecular distribution and pasting properties of UV irradiated corn starches. *Starch* **1999**, *51*, 126-131.
- Figeroa, C. Bactéries lactiques isolées de l'amidon de manioc: physiologie de la croissance en milieu solide et liquide, analyse de la diversité génétique et production de polysaccharides exocellulaires. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon. **1996**.
- Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*, 10 ed.; Cornell University Press: New York, **1978**.
- Forssell, P., Hamunen, A., Autio, K., Suortti, T., Pouatanen, K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch* **1995**, *47*, 371-377.
- Franco, C. M. L.; Ciacco, C. F.; Tavares, Q. Studies on the susceptibility of granular cassava and corn starches to enzymatic attack Part 2 : Study of the granular structure of starch. *Starch* **1988**, *40*, 29-32.
- Gallant, D. J.; Bouchet, B. Ultrastructure of maize starch granules A review. *Food Microstructure* **1986**, *5*, 141-155.
- Gan, Z.; Ellis, P. R.; Schofield, J. D. Mini review. Gas cell stabilisation and gas retention in wheat bread dough. *Journal of Cereal Science* **1995**, *21*, 215-230.
- Garcia, V.; Colonna, P.; Bouchet, B.; Gallant, G. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. *Starch* **1997**, *49*, 171-179.
- Gérard, C. Organisation des grains d'amidon de maïs mutants: rôles de l'amylose et de l'amylopectine. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, **2000**.
- Gholap, A. V.; Marondeze, L. H.; Tomasik, P. Dextrinization of starch with nitrogen laser. *Starch* **1993**, *45*, 430-432.
- Gidley, M. J. Factors affecting the crystalline type (A-C) of native starches and model compounds: a rationalisation of observed effects in the terms of polymorphic structures. *Carbohydrate Research* **1987**, *161*, 301-304.
- Gidley, M. J. Quantification of the structural features of starch polysaccharides by NMR Spectroscopy. *Carbohydrate Research* **1985**, 85-93.

- Gilbert, A., Baggott, J. *Essentials of molecular photochemistry*. Blackwell Scientific publications: Oxford, **1991**.
- Guinet, R.; Godon, B. *La panification française.*; Lavoisier.: Paris., **1994**.
- Hayman, D.; Hosene, R. C.; Faubion, J. M. Effect of pressure (crust formation) on bread crumb grain development. *Cereal Chemistry* **1998**, 75, 581-583.
- Hofreiter, B. T. Amylose graft polymers made by ⁶⁰Co gamma-irradiation. *Journal of Applied Polymer Science* **1977**, 21, 761-772.
- Kainuma, K.; French, D. Naegeli amylopectin and its relationship to starch granule structure II Role of water in crystallization of B-starch. *Biopolymers* **1972**, 11, 2241-2250.
- Kalichevsky, M. T.; Jaroszkiewicz, E. M.; Ablett, S.; Blanshard, J. M. V.; Lillford, P. J. The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate polymers* **1992**, 18, 77-88.
- Kamiya, Y.; Niki, E. Oxidative degradation. In *Aspects of degradation and stabilization of polymers*; H. H. G. Jellinek, Ed. Elsevier: New York, **1978**; 79-14.
- Kawabata, A.; Sawayama, S.; Nagashima, N.; Del Rosario, R. R.; Nakamura, M. Some physico-chemical properties of starches from cassava, arrowroot and sago. *Journal of the Japanese Society of Starch Science* **1984**, 31, 224-232.
- Keetels, C. J. A. M.; Visser, K. A.; van Vliet, T.; Jurgens, A.; Walstra, P. Structure and mechanics of starch bread. *Journal of Cereal Science*. **1996**, 24, 15-26.
- Kervinen, R.; Suortti, T.; Olkku, J.; Linko, P. The effects of acid and alkali on wheat starch extrusion cooking. *Lebensmittel Wissenschaft*. **1985**, 18, 52-59.
- Kokelaar, J. J.; van Vliet, T.; Prins, A. Strain hardening properties and extensibility of flour and gluten doughs in relation to breadmaking performance. *Journal of Cereal Science*. **1996**, 24, 199-214.
- Kokini, J. L.; Chang, C. N.; Lai, L. S. The rheological properties on extrudate expansion. In *Food extrusion, Science and Technology*. J. L. Kokini, C. T. HO et M. V. Karwe, Eds. Dekker, New York, **1992**; 631-652.
- Kurz, W.; Mercier, J. P.; Zambelli, G. *Introduction à la science des matériaux*. Lavoisier Tec Doc: Paris, **1991**.
- Launay, B. La cuisson extrusion. G. D. P. Colonna, Ed. Lavoisier: Paris, **1994**; 18-40.
- Leach, H. W.; McCowen, L. D.; Schoch, T. J. Structure of starch granule I Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry* **1959**, 36, 534-544.
- Leach, H. W. Gelatinisation of starch. In *Starch : Chemistry and Technology*; R. Whistler et E. Pascal, Eds. Academic press: London, **1965**; 289-308.

- Leon, A.; Duran, E.; Benedito, B. C. A new approach to study starch changes occurring in the dough baking process and during bread storage. *Food Research and Technology* **1997**, *204*, 316-320.
- Lourdin, D.; Della Valle, G.; Colonna, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers* **1995**, *27*, 261-270.
- Masi, P.; Cavella, S.; Sepe, M. Characterization of dynamic viscoelastic behavior of the wheat flour doughs at different moisture contents. *Cereal Chemistry*. **1998**, *75*, 428-432.
- Massol, L. Action des radiations ultraviolettes sur l'amidon. *Académie des Sciences*. **1911**, *152*, 902-904.
- Mat Hashim, D. B., Moorthy, S.N., Mitchell, J.R., Hill, S.E., Linfoot, K.J., Blanshard, J.M.V. The effect of low levels of antioxidants on the swelling and solubility of cassava starch. *Starch* **1992**, *44*, 471-475.
- Mc Guire, T. A.; Mehlretter, C. L. Chemical process for making dialdehyde starch. *Starch* **1971**.
- Mercier, C. Effect of extrusion-cooking on potato starch using twin screw french extruder. *Starch* **1977**, *29*, 48-52.
- Mercier, C.; Charbonnière, R.; Grebaut, J.; De la Guerivière, J. F. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. *Cereal Chemistry* **1980**, *87*, 4-9.
- Merlin, A.; Fouassier, J. P. Etude de radicaux libres formés par irradiation ultraviolette de l'amidon: application aux réactions de photodégradation et de photogreffage. *Makromol. Chem.; Macromol. Symp.* **1981**, *182*, 3053-3068.
- Mestres, C.; Bounou, O.; Akissoe, N.; Zakhia, N. Comparison of the expansion ability of fermented maize and cassava starch during baking. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2000**, *80*, 665-672.
- Mestres, C.; Rouau, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1997**, *74*, 147-155.
- Mestres, C.; Zakhia, N.; Dufour, D. *Starch: Structure and functionality*, Cambridge (UK); The Royal Society of Chemistry **1997**. Vol. , p 42-50.
- Michel, J. P., Raffi, J., Saint-Lèbe, L. Experimental study of the radiopolymerization of starch. *Starch*. **1980**, *32*, 295-298.
- Nakamura, I. M.; Park, Y. K. Some physico-chemical properties of fermented cassava starch (Polviho azedo). *Starch* **1975**, *27*, 295-297.

- Numfor, F. A.; Walter, W. M.; Schwartz, S. J. Physicochemical changes in cassava starch and flour associated with fermentation: effect on textural properties. *Starch* **1995**, *47*, 86-91.
- Nunes, O. L. G. S. Efeito da radiação ultravioleta sobre as propriedades funcionais da fécula de mandioca tratada com ácido láctico. Master Science. Universidade Estadual Paulista., **1994**.
- Ospina, B.; Poats, S.; Henry, G. *Cassava flour and starch, Cali (Colombia)*; CIAT **1996**, p. 333-357.
- Ostergel, G. T.; Van Bruggen, E. F. J. The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion. *Carbohydrate Polymers* **1993**, *21*, 7-12.
- Pălit, C.C.; Dhar, N. R. *J. Phys. Chem.* **1930**, *34*, 993-1005.
- Paris, M.; Bizot, H.; Emery, J.; Buzaré, J. Y.; Buléon, A. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy. I. Spectral decomposition. *Carbohydrate Polymers* **1999**, *39*, 327-339.
- Park, C. B.; Behraves, A. H.; Venter, R. D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO_2 . *Polym. Eng. Science* **1998**, *38*, 1812-1823.
- Pasquet, S.; Arhaliass, A. Etude en ligne des propriétés rhéologiques de l'expansion et de la contraction des extrudés lors de la cuisson-extrusion. *Les cahiers de Rhéologie*. **1997**, *15*, 168-177.
- Paterson, L. A.; Hill, S. E.; Mitchell, J. R.; Blanshard, J. M. V. Sulphite and oxidative-reductive depolymerization reactions. *Food Chemistry* **1997**, *60*, 143-147.
- Paterson, L. A.; Mat Hashim, D. B.; Hill, S. E.; Mitchell, J. R.; Blanshard, J. M. V. The effect of low levels of sulphite on the swelling and solubility of starches. *Starch* **1994**, *46*, 288-291.
- Patria, A. Relations entre viscosité et expansion d'amidons extrudés. Doctorat, Université de Nantes, **1994**.
- Peat, S.; Bourne, E. J.; Whelan, W. J. Photochemical degradation of starch. *Nature*. **1948**, *161*, 762-763.
- Pereira, R. G. F. A. Avaliação da qualidade do Polvilho azedo durante a fermentação em diferentes meios, com e sem a adição de inóculos. Mestrado, Escola Superior de Agricultura de Lavras. **1994**.
- Phillips, G. O.; Rickards, T. Photodegradation of carbohydrates. Part IV. Direct photolysis of d-glucose in aqueous solution. *Journal of Chemistry Society* **1969**, *B*, 455-461.
- Piazza, L.; Masi, P. Development of crispness in cookies during baking in a industrial oven. *Cereal Chemistry* **1997**, *74*, 135-140.

- Planchot, V.; Colonna, P.; Saulnier, L. Dosage des glucides et des amylases. In *Guide pratique d'analyses dans les industries des céréales.*; B. Godon et W. Loisel, Eds.; Lavoisier: Paris, **1997**; 341-398.
- Plata-Oviedo Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico-químicas. UNICAMP, **1998**.
- Plata-Oviedo, M.; Camargo, C. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1998**, 77, 103-108.
- Plata-Oviedo, M.; Camargo, C. R. O. Determinação de propriedades físico-químicas e funcionais de duas feculas fermentadas de mandioca (polvilho azedo). *Cienc. Tecnol. Aliment.* **1995**, 15, 59-65.
- Raffi, J., Agnel, J. P., Kassis, S. R. Identification par résonance paramagnétique électronique des céréales irradiées. *Science des Aliments* **1987**, 7, 657-663.
- Raffi, J.; Agnel, J. Influence of the physical structure of irradiated starches on their electron spin resonance spectra kinetics. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, 2369-2373.
- Raffi, J.; Agnel, J. P.; Boizot, C.; Thiery, C.; Vincent, P. Glucose oligomers as models to elucidate the starch radiolysis mechanism. *Starch*. **1985**, 37, 228-231.
- Raffi, J.; Agnel, J. P.; Dauberte, B.; D'Urbal, M.; Saint-Lèbe, L. Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs Part I Study of some induced carbonyl derivatives. *Starch* **1981a**, 33, 188-192.
- Raffi, J.; Agnel, J. P.; Dauberte, B.; Saint-Lèbe, L. Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs Part III. Study of induced hydrogen peroxyde. *Starch* **1981b**, 33, 269-271.
- Raffi, J.; Dauberte, B.; d'Urbal, M.; Pollin, C.; Saint-Lèbe, L. Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs Part IV. Study of radiodepolymerization. *Starch* **1981c**, 33, 301-306.
- Raffi, J.; Fréjaville, C.; Dauphin, J. F.; Dauberte, B.; d'Urbal, M.; Saint-Lèbe, L. Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs. Part II. Study of induced acidities. *Starch*. **1981d**, 33, 235-240.
- Raffi, J.; Michel, J. P.; Saint-Lèbe, L. Theoretical study of the radiodepolymerization of starch. *Starch* **1980**, 32, 227-229.
- Rao, V. S., Vakil, U. K., Bandyopadhyay, C., Sreenivasan, A. Effect of gamma irradiation of wheat on volatile flavor components of bread. *Journal of Food Science* **1978**, 43, 68-71.
- Rasanen, J., Laurikainen, T., Autio, K. Fermentation stability and pore size distribution of frozen prefermented lean wheat doughs. *Cereal Chemistry* **1997**, 74, 56-62.

- Rayas-Duarte, P., Rupnow, J. H. Gamma-irradiation affects some physical properties of dry bean starch. *Journal of Food Science* **1993**, 58, 389-394.
- Rayas-Duarte, P., Rupnow, J. H. Gamma-irradiated dry bean starch: physicochemical properties. *Journal of Food Science* **1994**, 59, 839-843.
- Rayas-Duarte, P.; Majewska, K.; Doetkott, C. Effect of extrusion process parameters on the quality of buckwheat flour mixes. *Cereal Chemistry*. **1998**, 75, 338-345.
- Robin, J. P.; Mercier, C.; Charbonnière, R.; Guilbot, A. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry* **1974**, 51, 389-406.
- Robin, J. P. Comportement du grain d'amidon à l'hydrolyse acide ménagée. Etude physico-chimique enzymatique de la fraction insoluble. Contribution à la connaissance de la structure de l'amylopectine. Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, **1976**.
- Roger, P.; Colonna, P. Evidence of the presence of large aggregates contaminating amylose solutions. *Carbohydrate Polymers* **1993**, 21, 83-89.
- Rouau, X. Les hemicelluloses dans la panification. *Industrie des céréales* **1996**, 13-19.
- Roushdi, M.; Harras, A.; El-Meligi, A.; Bassim, M. Effect of high doses of gamma rays on corn grains. *Starch* **1983**, 35, 15-18.
- Russell, P. L. Gelatinisation of starches of different amylose/amylopectin content A study by differential scanning calorimetry. *Journal of Cereal Science* **1987**, 133-145.
- Sabularse, V. C., Liuzzo, J. A., Rao, R. M., Grodner, R. M. Physicochemical characteristics of brown rice as influenced by gamma irradiation. *Journal of Food Science* **1992**, 57, 143-145.
- Savary, C.; Colonna, P.; Della Valle, G. Matériaux d'emballage à base d'amidons et de leurs dérivés. *Industrie des céréales*. **1993**, Octobre, 17-29.
- Schiraldi, A.; Piazza, L.; Riva, M. Bread staling: a calorimetric approach. *Cereal Chemistry* **1996**, 73, 32-39.
- Schnabel, W.; Kiwi, J. Photodegradation. In *Aspects of degradation and stabilization of polymers*; H. H. G. Jellinek, Ed. Elsevier: New York, **1978**; 195-245.
- Shandera, D. L.; Jackson, D. S. Effect of corn wet-milling conditions (sulfur dioxide, lactic acid, and steeping temperature) on starch functionality. *Cereal Chemistry* **1996**, 73, 632-637.
- Shimiya, Y.; Nakamura, K. Changes in size of gas cells in dough and bread during breadmaking and calculations of critical size of gas cells that expand. *Journal of texture studies* **1997**, 28, 273-288.

Silvestre Manuel *pratrique de la culture du manioc*; ACTA CTA: Paris, 1987.

Smith, R. J. Characterization and analyses of starches. In *Starch: chemistry and tecnology*. R. L. Whistler et E. F. Paschall, Eds. Academic Press. New York. 1967; 563-630.

Sokhey, A. S.; Chinnaswamy, R. Chemical and molecular properties of irradiated starch extrudates. *Cereal Chemistry* 1993, 70, 260-268.

Sokhey, A. S.; Hanna, M. A. Properties of irradiated starches. *Food Structure*. 1993, 12, 397-410.

Sommier, A. "Système moléculaire du pain et fermentation - Sympaf". *Rapport Confidentiel*. INRA, 1999.

Sriburi, P.; Hill, S. E.; Barclay, F. Depolymerisation of cassava starch. *Carbohydrate polymers*. 1999, 38, 2111-218.

Tester, R. F.; Morrison, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chemistry* 1990, 67, 551-557.

Thiéry, J. M.; Thiéry, C. L.; Agnel, J. L.; Vincent, P. B.; Battesti, C. M.; Raffi, J. J. Electron spin resonance study of spin-trapped radicals from gamma irradiation of glucose oligomers. *Magnetic Resonance in Chemistry* 1990, 28, 594-600.

Tomasick, P.; Zaranyika, M. F. Nonconventional methods on modification of starch. In *Advances in Carbohydrates Chemistry and Biochemistry*. Academic Press., 1995; pp 243-320.

Torneport, L. J.; Salomonsson, B. A.-C.; Theander, O. Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. *Starch*. 1990, 42, 413-417.

Valles-Pamies, B.; Barclay, F.; Hill, S. E.; Mitchell, J. R.; Paterson, L. A.; Blanshard, J. M. V. The effects of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 1997, 34, 31-38.

Vilela, E. R.; Ferreira, M. E. Tecnologia de produção e utilização do amido de mandioca. *Inf. Agropec., Belo Horizonte* 1987, 13 (1, 69-74.

Vilpoux, O. Caractérisation des entreprises de féculé au Brésil. In *Petites entreprises et grands enjeux*. E. Lopez et J. Muchnik, Eds.; L'Harmattan: Paris, 1997; pp 165-180.

Wang, F. C.; Sun, X. S. Thermal expansion of flour-water dough measured with a dynamic mechanical analyzer. *Cereal Chemistry*. 1999, 76, 87-91.

Weegels, P. L.; Hamer, R. J.; Schofield, J. D. Depolymerisation and re-polymerisation of wheat glutenin during dough processing. II. Changes in composition. *Journal of Cereal Science* 1997, 25, 155-163.

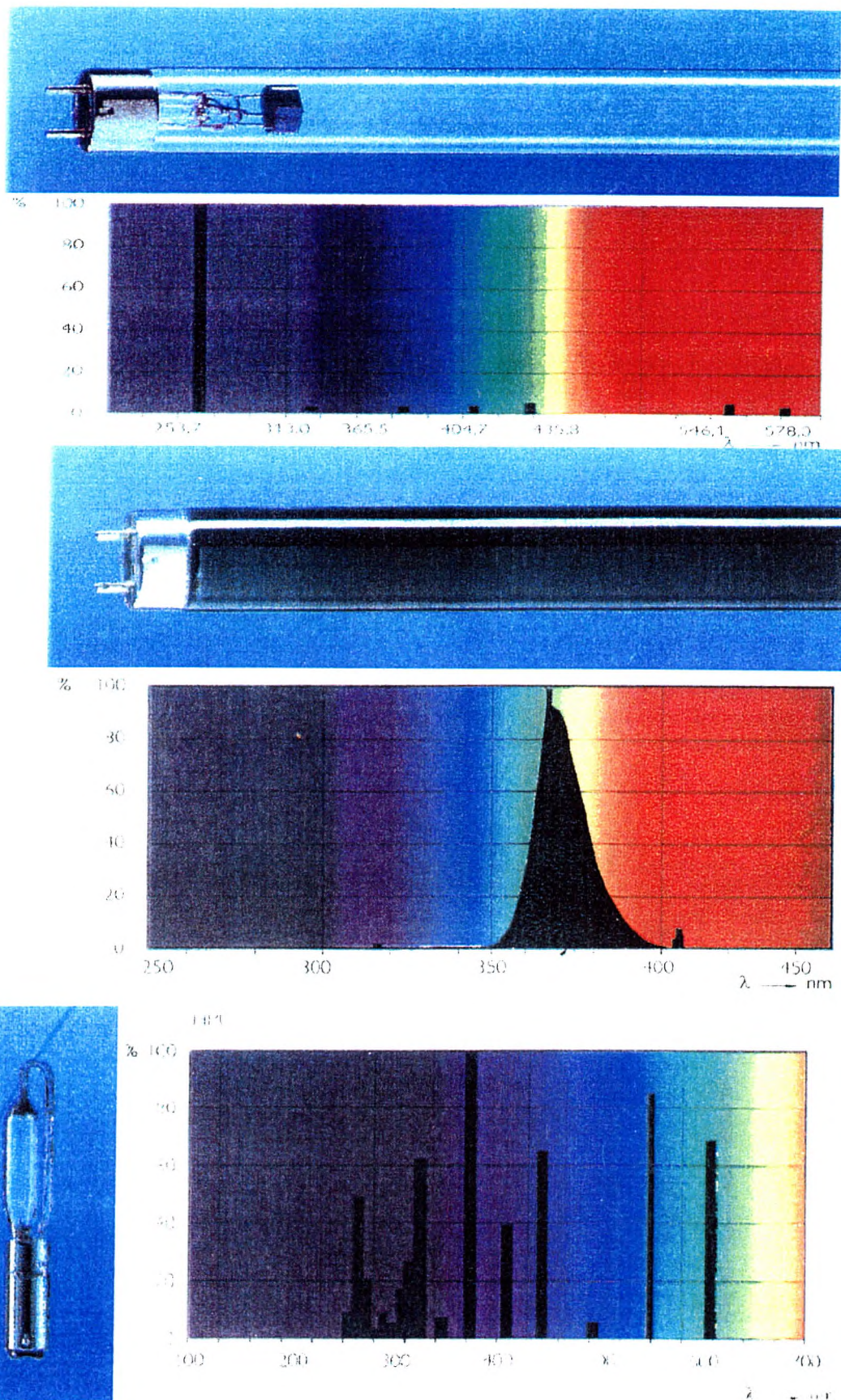
- Westby, A.; Cereda, M. P. Production of fermented cassava starch (Polvilho azedo) in Brazil. *Tropical Science* **1994**, *34*, 203-210.
- Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron spin resonance*; McGraw-Hill: New York, **1972**. 497 p.
- Wheatley, C.; Chuzel, G. Cassava. In *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*; R. a. Sadler, Ed.; Academic Press, **1993**; pp 734-743.
- Whelan, W. J.; Peat, S. *Soc. Dyers Colourist* **1950**, *65*, 748-757.
- Wurzburg, O. B. Converted starches. In *Modified starches: properties and uses.*; C. Press, Ed. Boca Raton. **1986**; 17-40.
- Zelevnak, K. J.; Hoseney, R. C. The glass transition in starch. *Cereal Chemistry* **1987**, *64*, 121-124.
- Zobel, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch* **1988**, *40*, 1-7.
- Zobel, H. F. Starch: granule structure. In *Developments in Carbohydrate Chemistry*; R. F. Alexander et H. F. Zobel, Eds. America Association of Cereal Chemists. St. Paul, **1992**; 26 p.

ANNEXES

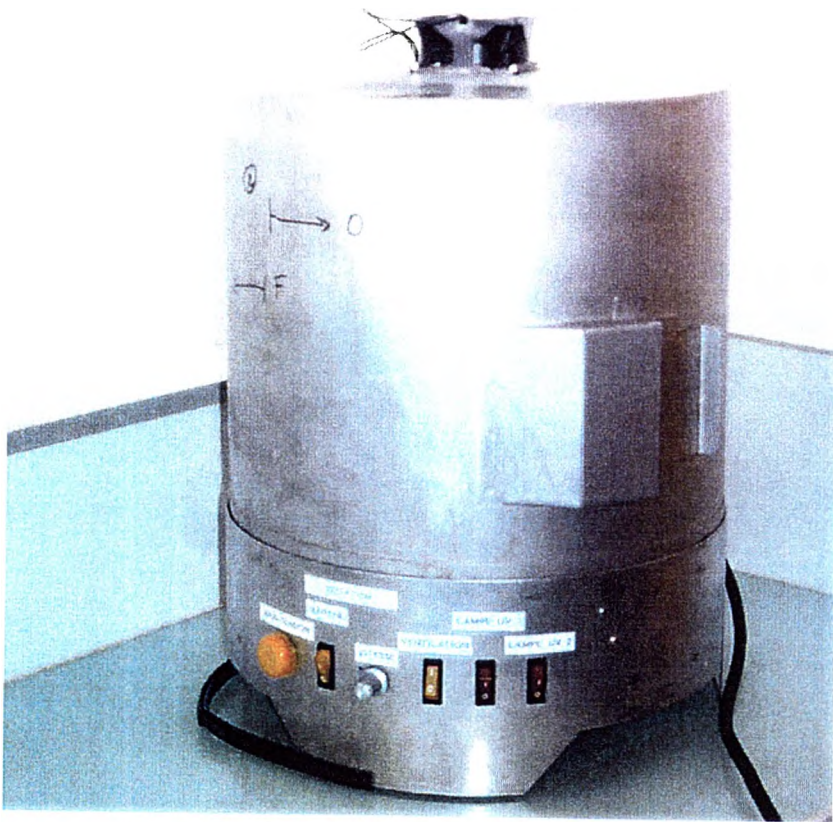
Annexe 1, Composition minérale de l'amidon de manioc natif (deux lots différents)
déterminée par analyse d'absorption atomique des métaux,

Métal	Lot 1	Lot 2
	mg/100 g m.s.*	
Cuivre	0,02	0,01
Fer	0,26	0,32
Zinc	0,03	0,03
Manganèse	0,08	0,07

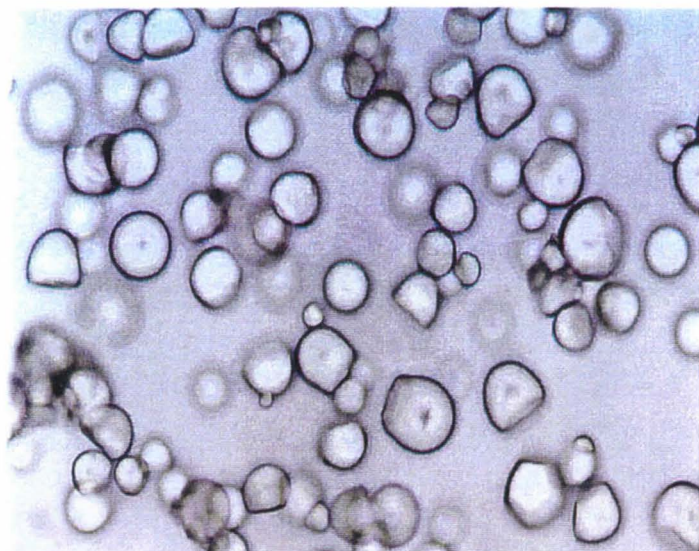
*matière sèche



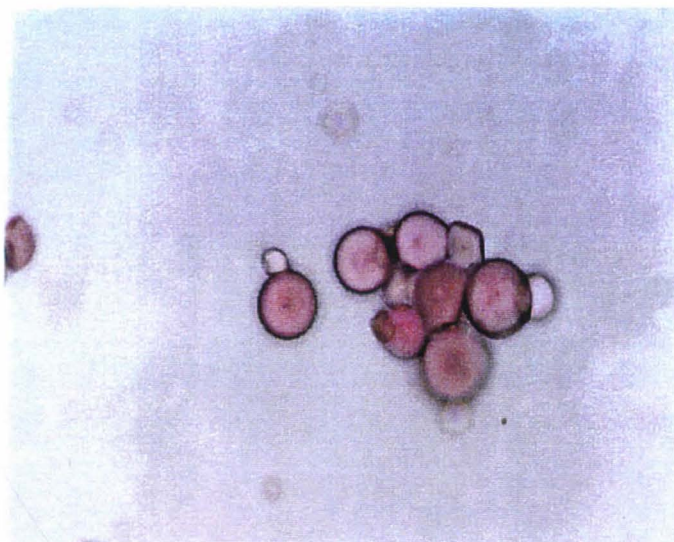
Annexe 2. Lampes utilisées pour l'irradiation de l'amidon avec leurs spectres respectifs d'émission (haut : X_{max} 254 nm ; centre : X_{max} 360 nm ; bas : X-200-600 nm).



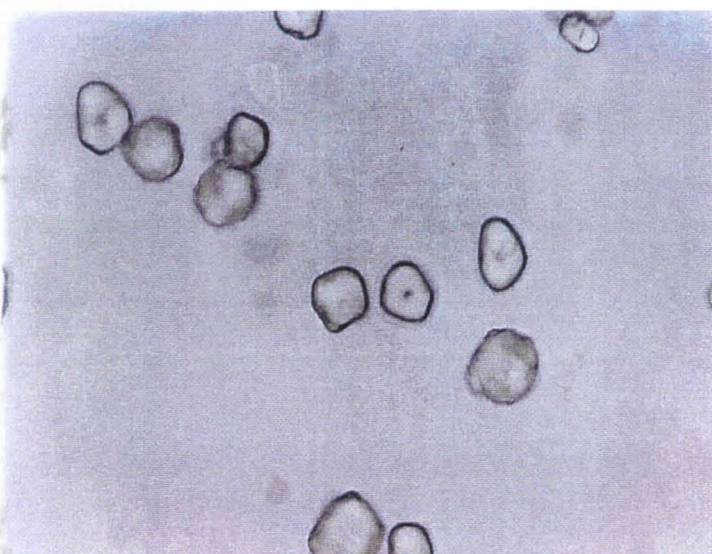
Annexe 3. Réacteur muni d'un plateau tournant conçu pour l'irradiation des échantillons d'amidon sur la lampe HPK 125 w (200-600 nm).



Amidon de manioc natif



Amidon de manioc acidifié et exposé à la lampe HPK

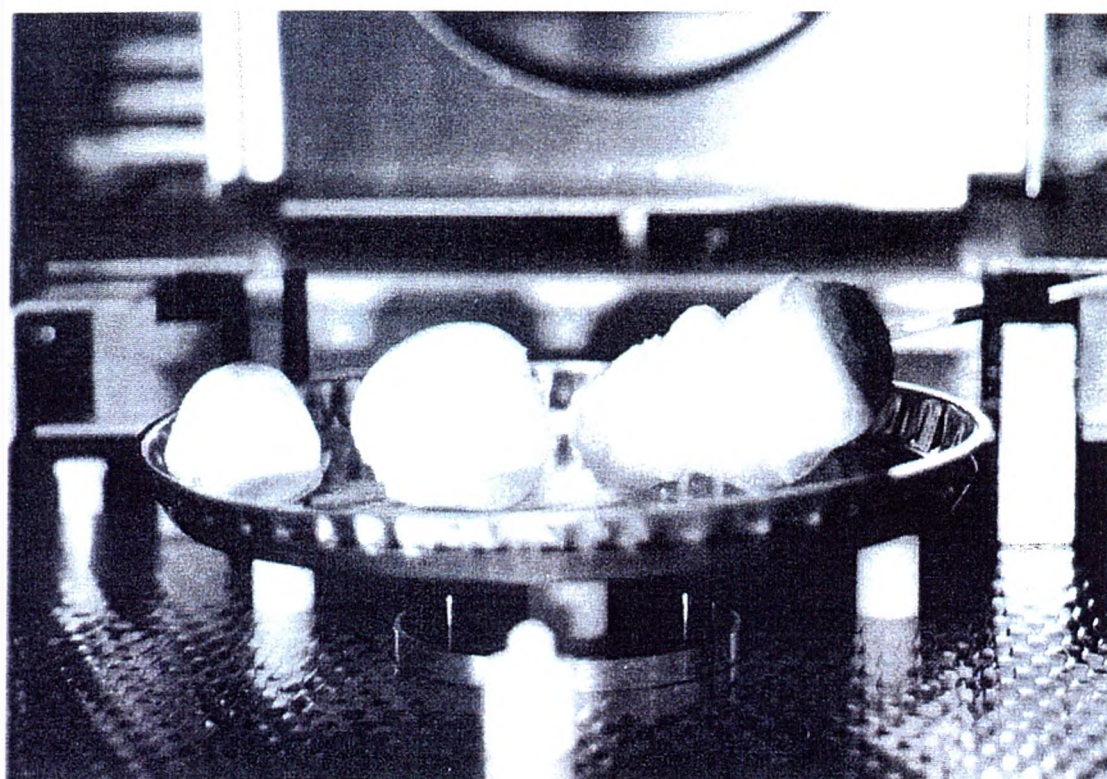
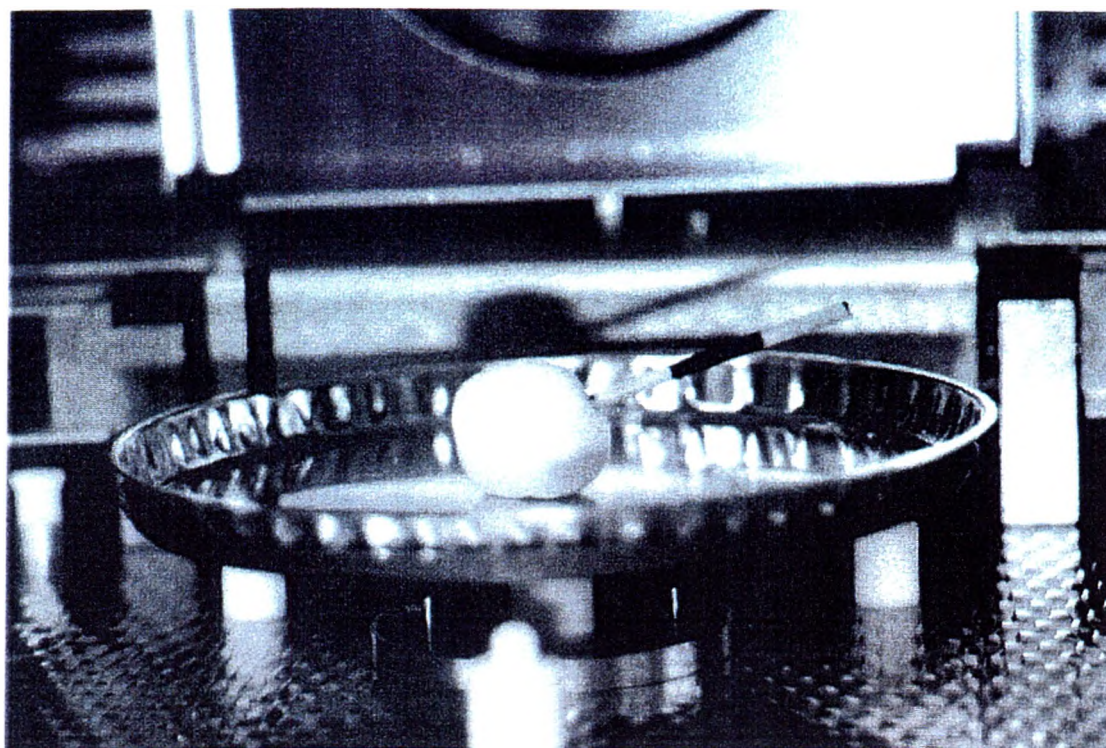


Amidon de maïs natif

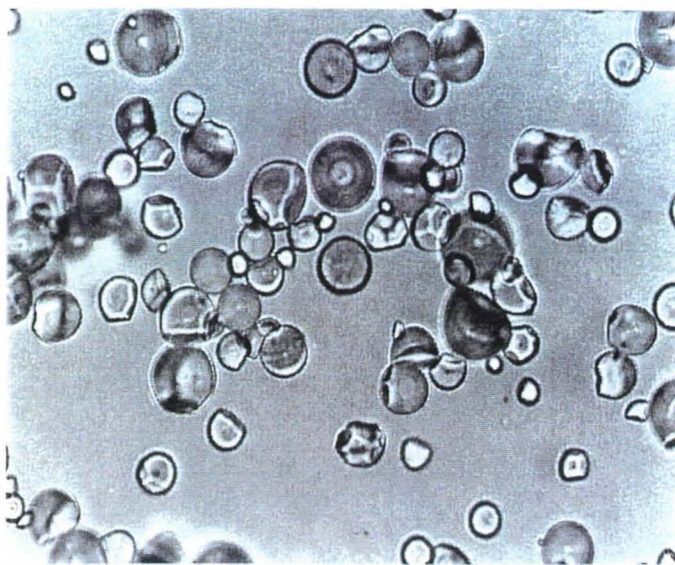
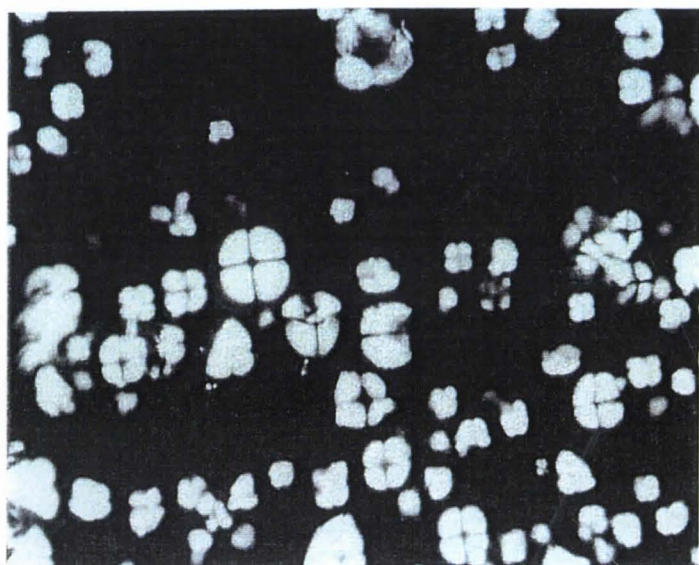


Amidon de maïs acidifié et exposé à la lampe HPK

Annexe 4. Granules d'amidon traités avec le Réactif de Schiff.



Annexe 5. Photographies des pâtons avant (haut) et après la cuisson (bas; gauche vers droite: maïs, manioc et Polvilho azedo) dans un disseccateur infra rouge pour l'évaluation de l'expansion au cours de la cuisson.

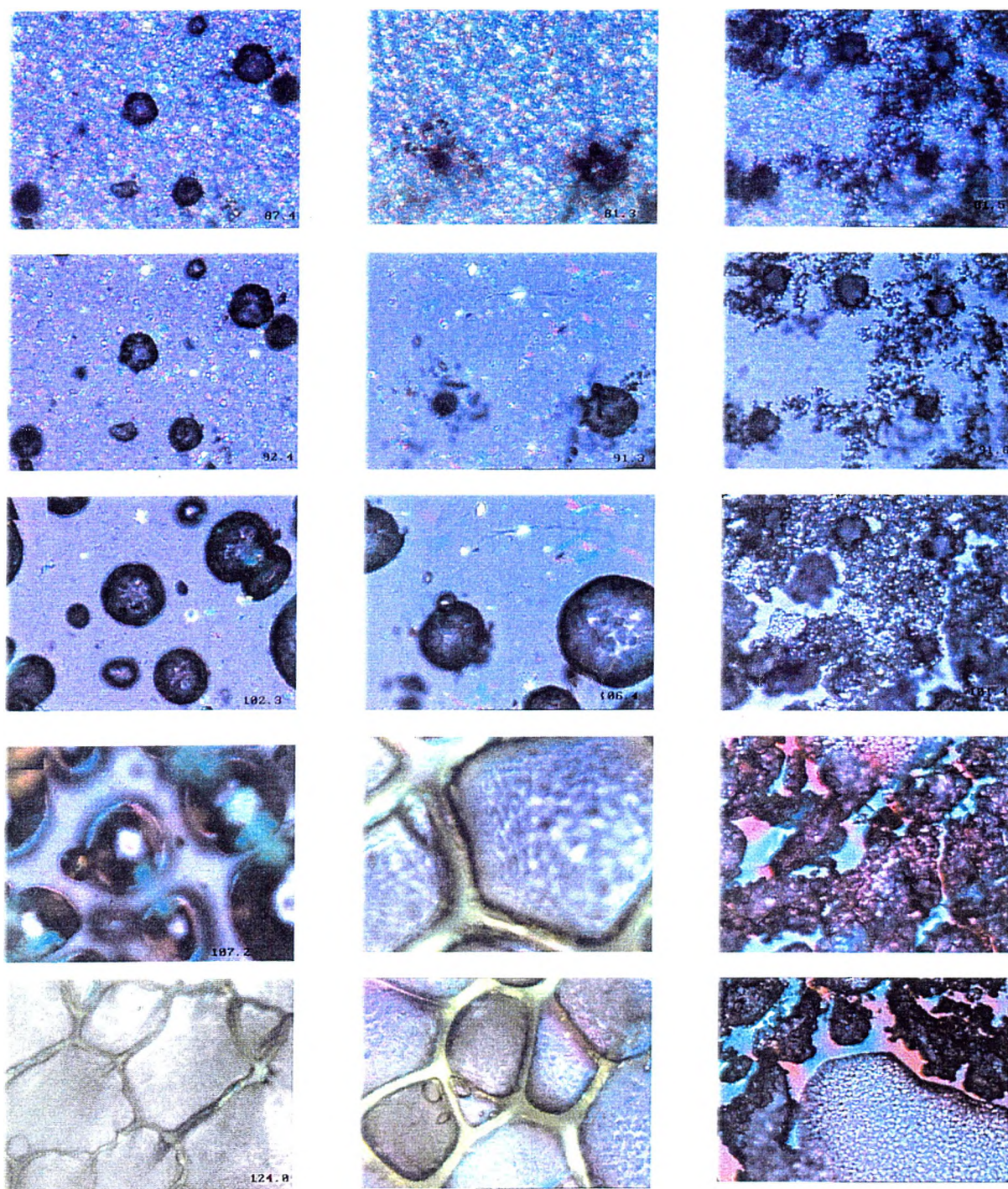


Annexe 6a. Granules d'amidon de Polvilho azedo avec et sans lumière polarisée.



Annexe 6b. Granules d'amidon de Polvilho azedo après la cuisson.





Annexe 7. Echantillons des pâtons ($\times 120 \mu\text{m}$) de Polvilho azedo (gauche), amidon de manioc (centre) et amidon de maïs (droite), soumises à une plaque chauffante ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

**PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS EFFECTUÉES
DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL**

Publications dans des revues à comité de lecture

Bertolini, A. C., Mestres, C., Colonna, P., Lerner, D., Della Valle, G. Comprehensive studies of molecular changes occurring in sour cassava starch. *In: Biopolymer Science: Food and Non Food Applications*. P. Colonna and S. Guilbert (eds.). vol. 91. 87-92, INRA, Montpellier, France. 1998.

Bertolini, A. C., Mestres, C., Colonna, P., Raffi, J. **Free radicals formation in the UV and gamma irradiated cassava starch.** *Carbohydrate polymers*. Acceptée.

Bertolini, A. C., Mestres, C., Lerner, D., Raffi, J., Buléon, A., Colonna, P. **Photodegradation of cassava and corn starches.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Soumise.

Bertolini, A. C., Mestres, C., Colonna, P. **Rheological properties of UV irradiated-starches.** *Starch*. Soumise.

Bertolini, A. C., Mestres, C., Lourdin, D., Della Valle, G., Colonna, P. **Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (polvilho azedo).** *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Soumise.

Communications

Bertolini, A. C., Mestres, C., Colonna, P., Lerner, D., Della Valle, G. Comprehensive studies of molecular changes occurring in sour cassava starch. **Workshop in Biopolymer Science**. Montpellier, 28-30 September 1998 (communication ayant donné lieu à une publication dans les colloques de l'INRA).

Bertolini, A. C., Mestres, C., Graffin, P., Colonna, P. Baking expansion mechanism of sour cassava starch (Polvilho azedo). **Workshop on Process Engineering of Cereals**. INRA, Montpellier. 9-11 October 1999.

Bertolini, A. C., Lourdin, D., Colonna, P., Mestres, C. Thermomechanical properties and baking expansion of starch dough. **Starch 2000: Structure and Function**. Cambridge, UK. 27-29 March 2000.

Della Valle, G., Barron, C., Bertolini, A., Colonna, M., Mestres, C. Viscous Properties of starch melt suspensions and their role in texturization of starch products. **International Congress in Engineering Food Science**. Puebla, Mexico. 9-13 April 2000.

Bertolini, A. C., Mestres, C., Lerner, D. UV absorption light for the cassava starch. **IX International Symposium on Luminescence Spectrometry**. Montpellier, France. 15-17 May 2000.

Résumé

Bases moléculaires et thermomécaniques de la propriété d'expansion du *Polvilho azedo*

Le *Polvilho azedo*, obtenu par fermentation hétérolactique suivie d'un séchage solaire de l'amidon de manioc, présente une propriété d'expansion dont la compréhension a constitué l'objet de ce travail. La première étape a été consacrée aux transformations structurales et rhéologiques de l'amidon et aux mécanismes qui les déterminent. Ces modifications, induites par addition de l'acide lactique et/ou l'exposition UV, ont permis d'appréhender les contributions respectives de la fermentation et du séchage solaire dans l'obtention du *Polvilho azedo*. La mise en évidence de l'absorption UV par les amidons et l'évaluation de ses conséquences à plusieurs niveaux structuraux consacrent l'existence des mécanismes photochimiques. L'irradiation UV conduit à la dépolymérisation de l'amidon et à la formation des radicaux libres similaires à ceux observés dans les amidons soumis à l'irradiation gamma. Les modifications du comportement rhéologique de l'amidon de manioc, la réduction de la viscosité des empois et l'augmentation de son expansion sont les principales conséquences du traitement UV combiné avec l'addition de l'acide lactique. En revanche, le traitement UV ne modifie pas la viscosité d'empois de l'amidon de maïs, ni ne conduit à son expansion au cours de la cuisson. La seconde étape a porté sur les mécanismes physiques responsables de l'expansion lors de la cuisson du *Polvilho azedo*. L'étude comparative entre les changements thermomécaniques au cours de cuisson du *Polvilho azedo* et les amidons natifs de manioc et de maïs a démontré l'importance de la teneur en eau et de la température dans le déroulement de l'expansion. L'expansion du *Polvilho azedo* intervient au delà de la température de fusion et est fondée sur le développement d'une matrice viscoélastique. Le mécanisme d'expansion du *Polvilho azedo* s'apparente à celui des amidons extrudés, où l'évaporation d'eau et la viscosité de la matrice déterminent l'expansion.

MOTS CLÉS : amidon, irradiation UV, propriétés thermomécaniques, *Polvilho azedo*, amidon aigre, acide lactique.

Molecular and thermomechanical causes of expansion of sour cassava starch during baking

Polvilho azedo, a sour cassava starch obtained by heterolactic fermentation and sun-drying, was investigated for its unique expansion properties during baking. Structural and rheological changes resulting from lactic acid addition and UV irradiation enabled us to determine the respective roles of fermentation and sun-drying in the production of sour cassava starch. UV absorption by cassava starch and resulting changes in starch structure indicated the presence of photochemical mechanisms. UV irradiation induced in cassava and corn starches depolymerization and free radical formation, as in starches subjected to gamma irradiation. Changes in the rheological behavior of cassava starch, a reduction in paste viscosity and increased expansion during baking were the main effects of combined UV irradiation and lactic acid addition. However, UV irradiation did not modify the paste viscosity and expansion volume of corn starch. The physical mechanisms responsible for expansion of sour cassava starch during baking were also studied. A comparison of cassava with corn starch showed the importance of water content and temperature in the expansion process. The melting temperature induced the formation of a viscoelastic matrix, which caused the expansion of sour cassava starch. The expansion mechanism appears to be similar to that of extruded starches, being governed by water evaporation and matrix viscosity.

Keywords: starch, UV irradiation, thermomechanical properties, sour cassava starch, lactic acid, *Polvilho azedo*.